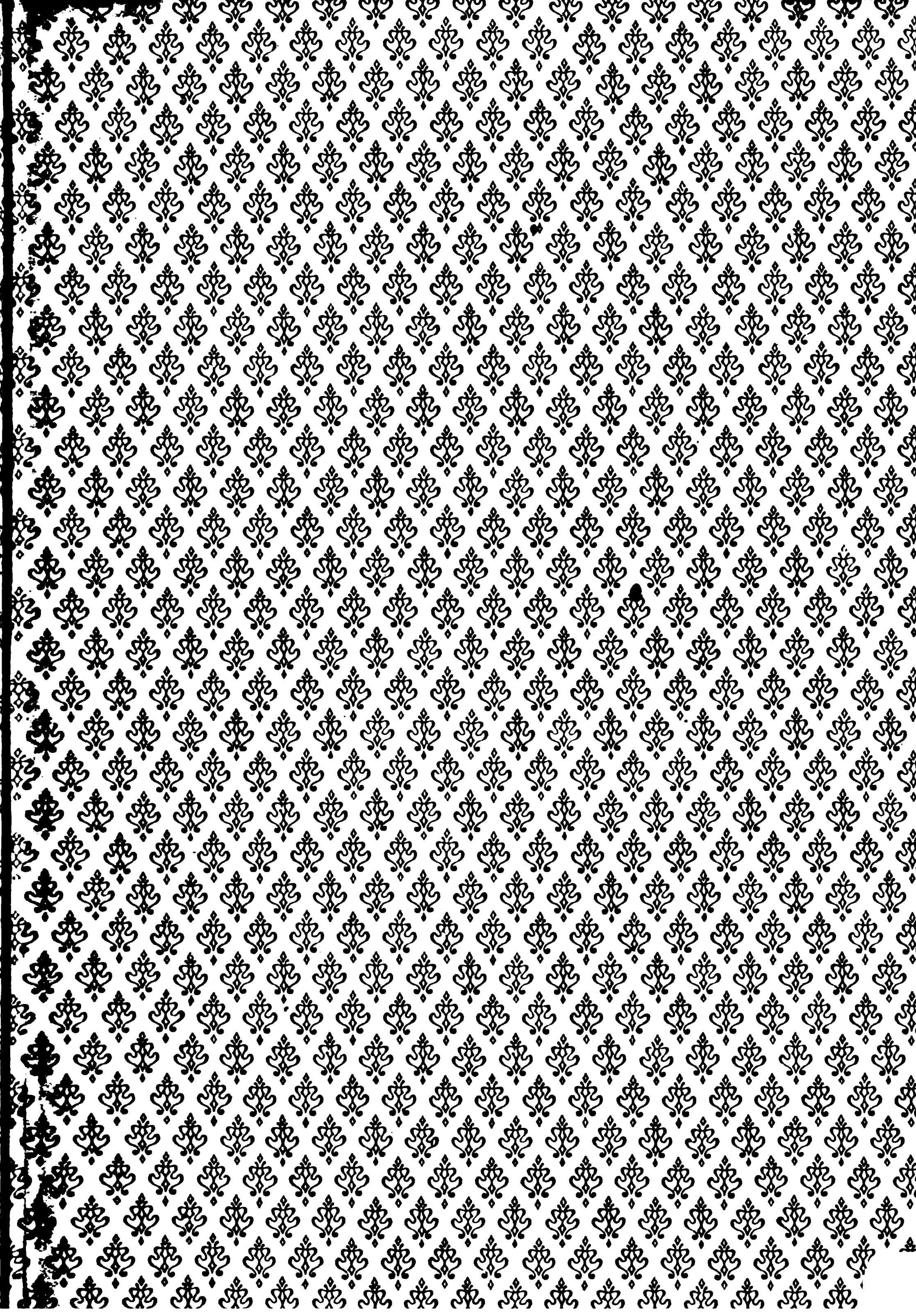




Jahresbericht

über die Fortschritte der

CHEMIE

Bericht

über die

Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften

Für 1898

Braunschweig
Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn
1903

Jahresbericht

über die Fortschritte der

CHEMIE

und verwandter Theile anderer Wissenschaften

Begründet von

J. Liebig und H. Kopp

unter

Mitwirkung namhafter Fachgenossen

herausgegeben von

G. Bodländer, W. Kerp

und

G. Minunni

Für 1898

Erster Theil

Allgemeine und physikalische Chemie, anorganische Chemie mit Einschluss der Analyse anorganischer Körper und Register hierzu

Braunschweig

Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn

1903

Inhaltsverzeichnifs des ersten Theiles.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Allgemeines. Atomtheorie. Periodisches System.

Stöchiometrie der Gase und Flüssigkeiten.

Lösungen. Kryoskopie.

Stöchiometrie fester Körper.

Drehungsvermögen.

Chemische Strahlenwirkungen.

Elektrochemie. Leitfähigkeit.

Elektromotorische Kräfte.

Elektrolyse.

Löslichkeit.

Chemisches Gleichgewicht. Phasenregel.

Chemisches Gleichgewicht. Massenwirkungsgesetz.

Reactionsgeschwindigkeiten.

Anorganische Chemie.

Allgemeines. Complexe Verbindungen.

Allgemeine analytische Methoden.

Wagen. Aräometer.

Destillation. Extraction.

Filtriren. Rühren.

Vorlesungsversuche.

Metalloide.

Wasserstoff. Sauerstoff.

Wasser. Wasserstoffsuperoxyd.

Schwefel.

Argongruppe.

Phosphor.

Arsen. Antimon.

Wismuth. Vanadin.

Natrium.

Kalium. Rubidium.

Lithium. Thallium.

Beryllium. Magnesium.

Calcium.

Eisen.

Mangan.

Chrom.

Molybdän. Wolfram. Uran. Polonium.

Zink. Cadmium. Indium.

Blei.

Kupfer.

Platinmetalle.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Allgemeines. Atomtheorie. Periodisches System.

J. H. van 't Hoff. Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie. Erstes Heft. Die chemische Dynamik. Mit in den Text eingedruckten Abbildungen. 8°. XI u. 252 S. Braunschweig, Friedr. Vieweg u. Sohn, 1898. Preis 6 M. — Die Ankündigung dieses Werkes erscheint zu spät. Ehe sie dem Leser vor Augen kommt, ist das bei seinem Erscheinen mit gröſster Freude begrüſste Buch längst in neuen Auflagen in den Händen jedes Physikochemikers und sollte in den Händen jedes Chemikers sein. Bei der Jugend der physikalischen Chemie und der verhältniſsmäſsig geringen Beachtung, die sie bei den führenden „reinen" Chemikern findet, scheint die Anzahl der Lehrbücher der physikalischen Chemie etwas zu groſs zu sein. Wir besitzen die Bücher von Lothar Meyer, von Nernst, von Ostwald und das vorliegende. Ein jedes von ihnen zeigt aber den Gegenstand von anderer Seite; in jedem sieht man sie, um ein bekanntes Bild zu brauchen, gleichsam durch ein anderes Temperament, und so bringt jedes die für den mathematisch wenig geschulten Chemiker schwierige Materie dem Verständniſs näher. Die groſse Verbreitung dieser Lehrbücher und besonders des vorliegenden zeigt, daſs auch die Arbeit, die ein Meister der Forschung auf ein Lehrbuch aufwendet, keine vergebliche ist. *Bdl.*

H. Landolt. Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Zusammensetzung der Körper. Unter Mitwirkung von A. Arzruni, A. Horstmann, G. Krüſs, H. Krüſs, W. Marckwald, R. Przibram, E. Rimbach und O. Schönrock. Dritte Abtheilung des ersten Bandes von Graham-Otto's ausführlichem Lehrbuch der Chemie. Dritte gänzlich umgearbeitete Auflage des in den früheren Auflagen von Buff, Kopp und Zamminer bearbeiteten Werkes. 8°. XIV u. 890 S. Braunschweig,

Friedr. Vieweg u. Sohn, 1898. Preis 18 M. — Das Werk, dessen erste Abtheilung die „Physikalischen Lehren“ von A. Winkelmann und dessen zweite Abtheilung die „Theoretische Chemie mit Einschlufs der Thermochemie“ von A. Horstmann bildet, bringt in diesem Bande eine Reihe ausgezeichneter Monographien über die verschiedenen Capitel der Lehre von der Stöchiometrie fester und flüssiger Stoffe. Hervorzuheben ist in erster Linie das von dem inzwischen leider verstorbenen Arzruni bearbeitete Capitel von den Beziehungen zwischen Krystallform und chemischer Zusammensetzung (319 S.). Hier ist das erste Mal eine ausführliche, kritische Zusammenstellung unserer Kenntnisse auf dem Gebiete der chemischen Krystallographie gegeben. In gleicher Weise erschöpfend und kritisch sind die Beiträge von A. Horstmann, Die Beziehungen zwischen der Raumerfüllung fester und flüssiger Körper und deren chemischer Zusammensetzung (143 S.), R. Przibram, Ueber die Beziehungen zwischen innerer Reibung und der chemischen Zusammensetzung flüssiger Substanzen (33 S.); W. Marckwald, Ueber die Beziehungen zwischen den Schmelzpunkten und Siedepunkten und der Zusammensetzung der chemischen Verbindungen (23 und 31 S.); E. Rimbach, Ueber die Beziehungen zwischen Lichtbrechung und chemischer Zusammensetzung der Körper (einschliefslich der Beziehungen zur Dielektricitätsconstanten) (98 S.); G. und H. Krüfs, Beziehungen zwischen der chemischen Natur und den Spectren einfacher und zusammengesetzter Körper (36 S.); H. Landolt, die Beziehungen zwischen optischem Drehungsvermögen organischer Substanzen und deren chemischer Zusammensetzung (88 S.); O. Schönrock, Beziehungen zwischen der elektromagnetischen Drehung fester und flüssiger Körper und deren chemischer Zusammensetzung (74 S.). — Auf allen diesen Gebieten zeigt sich das Gleiche. Es ist ein deutlicher Zusammenhang zwischen Zusammensetzung resp. Constitution und den physikalischen Eigenschaften zu erkennen; aber nirgends lassen sich bisher feste Gesetze aufstellen und fast vollständig fehlt eine gut begründete Theorie, die die Nothwendigkeit der empirisch gefundenen Regelmäfsigkeiten ergiebt. Deshalb bietet gerade dieses Gebiet für kühne Speculationen den besten Boden, die ihren Autor um so mehr befriedigen, je unvollständiger und mangelhafter das Beobachtungsmaterial ist, das zur Begründung herangezogen wird. Für die vorsichtige Forschung auf diesem in letzter Zeit etwas vernachlässigten Gebiete ist das vorliegende Werk, in dessen sämmtlichen Theilen der Geist des hochverdienten Herausgebers zu merken ist, ein durch seine Voll-

ständigkeit, Exactheit und vorurtheilsfreie Kritik unentbehrliches Hülfsmittel. Zugleich ersetzen und ergänzen die zahlreichen Zahlenangaben die Tabellen über die physikalischen Constanten chemischer Verbindungen. *Bdl.*

J. H. van 't Hoff. Ueber die zunehmende Bedeutung der anorganischen Chemie. Vortrag, gehalten auf der 70. Versammlung der Gesellschaft deutscher Naturforscher und Aerzte zu Düsseldorf. 8°. 17 S. Hamburg und Leipzig, Leopold Vofs, 1898. Preis 60 Pfg. — Der Aufschwung, den das Studium der anorganischen Chemie, die lange Zeit als eine todte, weil erschöpfte Wissenschaft galt, genommen hat, wird hier von dem Manne geschildert, der von dem Vorwurf einseitiger Parteinahme frei ist, weil er auf organischem wie auf anorganischem Gebiete das Höchste geleistet hat. Dafs hauptsächlich durch die Anwendung der physikalischen Methode unsere Kenntnifs der anorganischen Chemie vertieft wird, dafs aber diese Methode auch für die organische Chemie nicht bedeutungslos ist, wird hier von der berufensten Stelle auseinandergesetzt. *Bdl.*

Roscoe-Schorlemmer's Kurzes Lehrbuch der Chemie, nach den neuesten Ansichten der Wissenschaft von Sir Henry E. Roscoe und Alexander Classen. Mit 73 Holzstichen und einer farbigen Spectraltafel. Elfte vermehrte Auflage. Kl. 8°. XXIII u. 554 S. Braunschweig, Friedr. Vieweg u. Sohn, 1898. Preis 7 M. 50 Pf. — Die Besprechung der zehnten Auflage des Buches ist erst vor Kurzem erschienen [1]). Es kann auf sie hier verwiesen werden, da aufser der Einführung der inzwischen neu entdeckten Elemente Argon und Helium und der Besprechung neuer Synthesen und neuer Arzneimittel im organischen Theil keine wesentlichen Aenderungen in dieser Auflage vorgenommen wurden. Die schnelle Folge der Auflagen beweist die Zweckmäfsigkeit des wohl hauptsächlich für Mediciner und Schulamtscandidaten bestimmten Lehrbuches. *Bdl.*

Franz v. Hemmelmayr. Lehrbuch der anorganischen Chemie für die fünfte Classe der Realschulen. Mit 38 Abbildungen und 1 Spectraltafel in Farbendruck. 8°. 286 S. Wien und Prag, F. Tempsky, 1898. Preis geb. 1 fl. 60 kr. — Das vorliegende Buch ist geeignet, dem Lehrer und dem Schüler bei dem Unterricht gute Dienste zu leisten und nützliche gediegene Kenntnisse in den Anfangsgründen der Chemie zu verbreiten. Es mufs aber erwartet werden, dafs jeder Lehrer bei Benutzung dieses Buches

[1]) JB. f. 1894, S. 9.

sich von dem darin eingeschlagenen Lehrgang frei machen und die Gesetze der multiplen Proportionen, den Begriff und die Bestimmung des Atomgewichtes u. s. w. erst bringen wird, wenn die Kenntnifs chemischer Reactionen und chemisch reiner Stoffe sich bei dem Schüler schon durch eine grofse Anzahl von Versuchen und Vorträgen befestigt haben. Sonst müssen die Lehrsätze dem Schüler unverstandene Worte bleiben, die ihn von der Chemie für immer abschrecken werden. Die Einzelheiten des Buches sind einwandsfrei; nur sind die Angaben über die Schmelzpunkte der Eisensorten und über die Temperaturen im Hochofen viel zu hoch. Die historischen Notizen sind sehr zweckmäfsig und mit Freuden zu begrüfsen. Druck, Papier und Zeichnungen sind ausgezeichnet. *Bdl.*

Ernst Schmidt. Ausführliches Lehrbuch der pharmaceutischen Chemie. Erster Band: Anorganische Chemie. Mit zahlreichen Holzstichen und einer farbigen Spectraltafel. Vierte vermehrte Auflage. 8°. XXIV u. 1143 S. Braunschweig, Friedr. Vieweg u. Sohn, 1898. Preis 20 M. — Als pharmaceutische Chemie lehrt der Verfasser die allgemeine Chemie, nur mit besonderer Hervorhebung der pharmaceutisch wichtigen Stoffe, ihrer Wirkungen und officinellen Untersuchungsmethoden, sowie überhaupt der in das Gebiet des öffentlichen Chemikers einschlagenden analytischen Methoden. Da der an das eigentliche Studium der Chemie herantretende Pharmaceut schon eine gewisse Kenntnifs von chemischen Reactionen und von der Formelsprache der Chemie mitbringt, kann es als zulässig erachtet werden, dafs die Ableitung der stöchiometrischen Gesetze der Atom- und Molekulartheorie, der Lehre von der Verwandtschaft u. s. w. dem speciellen Theil vorangeschickt wird. Es wird das Werk wohl auch seltener als erstes Lehrbuch als vielmehr als Handbuch angewandt werden. Im allgemeinen Theil, namentlich bei der Besprechung der Affinität, der Dissociation u. s. w. wären Ausstellungen zu machen. Diese Gegenstände sind aber so kurz behandelt, dafs der durch die unzureichende Darstellung erwachsende Schaden quantitativ nicht sehr in Betracht kommt. Dem Hauptzweck, der Verbreitung tüchtiger rein chemischer, pharmaceutischer und analytischer Kenntnisse unter den Apothekern dient das Werk, wie schon seine weite Verbreitung lehrt, in ausgezeichneter Weise. *Bdl.*

Eilhard Wiedemann und Hermann Ebert. Physikalisches Prakticum mit besonderer Berücksichtigung der physikalisch-chemischen Methoden. Dritte verbesserte und vermehrte Auflage. Mit 316 eingedruckten Holzstichen. 8°. XXV u. 490 S. Braunschweig, Friedr. Vieweg u. Sohn, 1897. Preis 9 M. — Die Theil-

nahme an den physikalischen Uebungen, die noch vor 20 Jahren eine Seltenheit bei den Chemikern war, ist jetzt glücklicher Weise allgemein und fast obligatorisch. Das ist hauptsächlich durch den directen Nutzen veranlafst worden, den die physikalischen Messungen dem Chemiker für die Bestimmung der Constitution und des Molekulargewichtes und für viele analytische Zwecke bieten und später durch die zunehmende Bedeutung der physikalischen Chemie. Als Führer bei diesen Uebungen, der Lehrern und Schülern die Arbeit erleichtert, ohne doch den Schüler zum geistlosen Automaten zu erniedrigen, der nach vorgeschriebenem Recept die Versuche ausführt und die Rechnung durchführt, dient seit lange das in neuer Auflage vorliegende Buch, das bei seiner allgemeinen Werthschätzung kaum einer neuen Empfehlung bedarf.

Bdl.

P. Groth. Tabellarische Uebersicht der Mineralien nach ihren krystallographisch-chemischen Beziehungen. Vierte vollständig neu bearbeitete Auflage. 4°. VIII u. 184 S. Braunschweig 1898, Friedr. Vieweg u. Sohn. Preis 7 M. — Es wird in diesem Werke von dem auf dem Gebiete der chemischen Mineralogie so sehr verdienten Herausgeber ein auf chemisch-krystallographischer Grundlage beruhendes System der Mineralien entworfen. Das Werk dient — wie der Referent aus Erfahrung weifs — als unentbehrlicher Führer bei Ordnung und Verwaltung einer mineralogischen Sammlung, als Nachschlagewerk zur Ermittelung der Zusammensetzung und Krystallform auch der seltensten Mineralien und als Lehrbuch, namentlich auch für Studirende der Chemie. Dieser wird beim Eindringen in die Mineralogie die grofse Zahl der Mineralien zunächst einen verwirrenden Eindruck machen. Dadurch aber, dafs durch die Lehren von der Isomorphie und Dimorphie grofse Gruppen von Mineralien einheitlich zusammengefafst werden, dafs die Ordnung dieser Gruppen nach den Beziehungen zwischen den Elementen erfolgt, die dem Chemiker auch aus der reinen Chemie, namentlich aus dem periodischen System, bekannt sind, wird die Uebersicht wesentlich erleichtet. Zugleich werden umgekehrt die Aehnlichkeiten in der Krystallform und die gegenseitige Vertretung der einzelnen Elemente in den isomorphen Mischungen dem Chemiker ein anschauliches Bild von den Beziehungen einzelner Elemente zu einander geben. Für das dem Chemiker, namentlich dem anorganischen, unentbehrliche nähere Eindringen in die Mineralogie und besonders in das hier behandelte Grenzgebiet bietet das Werk einen ausgezeichneten Führer. Auch der Forscher auf den Gebieten der anorganischen

Chemie und der Mineralogie wird durch das Werk, selbst wo er im Einzelnen nicht allen Annahmen des Verfassers zustimmt, mannigfache Anregung erhalten, namentlich auch durch den Hinweis auf die vielen Lücken und Unsicherheiten in unserer Kenntnifs der Zusammensetzung selbst der häufigeren Mineralien, Lücken, die erst ausgefüllt werden können, wenn wieder die Mineralanalyse die auch für die anorganische Technik unentbehrliche stärkere Förderung finden wird. *Bdl.*

Ferd. Fischer. Das Studium der technischen Chemie an den Universitäten und technischen Hochschulen Deutschlands und das Chemiker-Examen. 8°. VIII u. 116 S. Braunschweig 1897, Friedr. Vieweg u. Sohn. Preis 2 Mk. 50 Pfg. — Der Verfasser erstrebt die Einführung eines Staatsexamens für Chemiker und die Errichtung von Lehrstühlen für technische Chemie an Universitäten. Inzwischen ist die erste Forderung wenigstens für die deutschen technischen Hochschulen durch die Einführung der Prüfungen für die Titel Diplom- und Doctor-Ingenieur veraltet, und das um so mehr, als neuerdings die Regierungen in den übrigen technischen Fächern sogar für ihre zukünftigen Beamten das schon bestehende Staatsexamen aufgehoben und durch das akademische Diplom-Ingenieur-Examen ersetzt haben. Es wäre absurd, jetzt für Chemiker, die als Staatsbeamte sehr selten Verwendung finden, die akademischen Prüfungen durch Staatsprüfungen ergänzen oder ersetzen zu wollen. Für die Universitäten wird es darauf ankommen, das Doctor-Examen so zu gestalten, dafs durch dessen Bestehen dasselbe Mafs der Kenntnifs auf den Gebieten der reinen, physikalischen und technischen Chemie und der Hülfswissenschaften gewährleistet wird, wie durch die Prüfungen der technischen Hochschulen. Eine ausgiebigere Pflege der technischen Chemie auf Universitäten, wie sie der Verfasser anstrebt, ist dann nothwendige Vorbedingung. Durch die Zusammenstellung von historischem und statistischem Material ist das Buch für die viel umstrittene Frage auch heute noch sehr werthvoll. *Bdl.*

F. Wald. Verbindung und Substitution [1]). — Im Anschlufs an frühere Veröffentlichungen [2]), in denen Verfasser dargelegt hat, warum manche Gleichungen für die algebraische Summe der einzelnen Bestandtheile bei einer Reaction in gewissen Fällen von den übrigen mathematisch abhängig sein müssen, bespricht Verfasser in dieser Untersuchung die verschiedenen Formen der Abhängigkeit und gelangt zu folgenden Resultaten: die Subtraction

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 25, 525—535. — [2]) JB. f. 1897, S. 3, 144.

unabhängiger Gleichungen entspricht der chemischen Substitution. Bei Substitutionsvorgängen kann die Anzahl der unabhängigen Gleichungen kleiner sein als die Anzahl der Stoffe, welche zur Einzeldarstellung aller, an der Reaction betheiligter Stoffe erforderlich und hinreichend sind, und zwar ist dies der Fall, wenn mehr als ein Educt und mehr als ein Product in Frage kommt. Weiter wird der Unterschied zwischen unabhängigen und erkennbaren Bestandtheilen besprochen, eine Formel für die mögliche Maximalzahl derselben gegeben und die Merkmale einer chemischen Wechselzersetzung mit der Phasenregel von Gibbs in Beziehung gebracht. *Op.*

F. Wald. Die rechnerischen Grundlagen der Valenztheorie [1]). — Jedes System von Verbindungsgewichten liefert bei Reactionen, welche weniger Educte plus Producte als Bestandtheile umfassen (die Bestandtheile seien wirklich nachgewiesen oder nur angenommen), für diese Bestandtheile rationale Zahlen, welche den üblichen Valenzen analog sind. Die Zahl der bestimmbaren Werthe ist gleich der Anzahl der unabhängigen Gleichungen, und sie erscheinen als Functionen der übrigen, willkürlich anzunehmenden Werthe. — Unmöglich ist aber für jede Valenztheorie die Ableitung von Valenzwerthen bei Reactionen, in welcher die Anzahl Bestandtheile kleiner ist, als die Anzahl betheiligter Verbindungen. *Op.*

Daniel Berthelot. Vergleich der aus physikalischen Daten abgeleiteten Atomgewichte für Wasserstoff, Stickstoff und Kohlenstoff mit den aus der chemischen Analyse abgeleiteten Werthen [2]). — Aus den Zahlen für die Molekularvolumina, die Verfasser in einer früheren Veröffentlichung [3]) auf Grund der Dichte und Compressibilität berechnet hat, schliefst er, dafs das Molekularvolumen eines Gases (bei 0° und unter Atmosphärendruck), das dem Gesetz von Mariotte gehorcht, gleich 1 ist, dagegen gleich $1 - \alpha$, wenn das Gas dem Mariotte'schen Gesetz nicht folgt. Der Werth für α ergiebt sich aus der Gleichung von Regnault

$$\frac{p_0 v_0}{p v} - 1 = \alpha (p - p_0).$$

Daher ist das Molekularvolumen von Wasserstoff, der bei 0° weniger compressibel ist, als das Gesetz verlangt, gröfser als 1 bei den anderen Gasen, die mehr compressibel sind, kleiner als 1. —

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 26, 77—95. — [2]) Compt. rend. 126, 1030—1033. — [3]) Dieser JB., S. 20.

Die vom Verfasser berechneten Werthe für Wasserstoff und Kohlenstoff stimmen mit den Werthen, welche von anderer Seite durch chemische Analyse bestimmt wurden, sehr gut überein. Bei dem Stickstoff ist dies nicht der Fall, weil dessen Atomgewicht chemisch nur durch umständlichere Methoden zu ermitteln ist. Hier ist die Bestimmung des Atomgewichts auf Grund der physikalischen Daten genauer, als die durch chemische Analyse. *Op.*

Daniel Berthelot. Recapitulation der nach der Methode der Grenzdichten berechneten Atomgewichte [1]). — Die Hypothese von Avogadro, nach der gleiche Volumina aller Gase eine gleiche Anzahl Moleküle enthalten, ist ein Gesetz von begrenzter Gültigkeit, das nur für schwache Drucke gilt. Daher sind die Molekulargewichte der Gase ihren Grenzdichten proportional. Diese Grenzdichten erhält man, indem man die normalen Dichten, d. h. die Dichten bei 0° unter Atmosphärendruck, mit dem Factor $1 - \varepsilon$ multiplicirt, der die Abweichung der Zusammendrückbarkeit in Beziehung zu der eines vollkommenen Gases bei 0° und 1 Atm. angiebt. Man erhält so folgende Werthe:

O	H	C	N	S	Cl	A
16	1,0074	12,005	14,005	32,046	35,479	39,882

Op.

H. Staigmüller. Versuch einer theoretischen Ableitung der Constanten des Gesetzes von Dulong und Petit [2]). — Ausgehend von dem Satze, dafs derjenige Zustand eines Körpers, über den man sich mit dem Thermometer unterrichtet, bei Gasen durch die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung des Moleküls bedingt, bei festen Körpern aber durch die mittlere lebendige Kraft des um eine gewisse Gleichgewichtslage schwingenden Atoms bestimmt ist, gelangt Verfasser unter Benutzung früher entwickelter Formeln zu der Gleichung $\alpha . Cv = 5{,}93$, worin α das Atomgewicht bedeutet. Für einen festen Körper von der chemischen Formel $A_a B_b C_c$ erhält er die Gleichung $\mu\, Cv = a\alpha A + b\beta B + c\gamma C$, worin μ das Molekulargewicht bedeutet. *Op.*

U. Behn. Ueber die specifische Wärme einiger Metalle bei tiefen Temperaturen [3]). — Die specifischen Wärmen wurden nach der Mischungsmethode bestimmt. Die tiefen Temperaturen wurden durch Vermischen von fester Kohlensäure mit Alkohol und durch flüssige Luft erhalten und die Temperatur durch ein Thermometer gemessen. Die specifische Wärme nimmt mit der Temperatur ab,

---

[1]) Compt. rend. 126, 1501—1504. — [2]) Ann. Phys. 65, 670—672. — [3]) Daselbst 66, 237—244.

und zwar am stärksten bei den Metallen mit grofser specifischer Wärme. Die Werthe der Atomwärme sind:

	+ 100 bis + 18°	+ 18 bis — 79°	— 79 bis — 186°
Pb . . .	6,4	6,2	6,0
Pt . . .	6,3	6,1	5,4
Ir . . .	6,2	5,8	5,1
Pd . . .	6,3	6,0	5,2
Cu . . .	6,0	5,6	4,5
Ni . . .	6,4	5,8	4,3
Fe . . .	6,3	5,6	4,0
Al . . .	6,0	5,3	4,2

Stellt man die Abnahmen der specifischen Wärmen mit der Temperatur graphisch dar, so erscheint es möglich, dafs sämmtliche Curven bei der absoluten Temperatur sich schneiden, dafs also die specifischen Wärmen dort alle den gleichen Werth (0) annehmen. *Op.*

L. Sohncke. Ueber die Aenderung der specifischen Wärme mit der Temperatur [1]). — Bei den Gasen kann die Zunahme der specifischen Wärme mit der Temperatur nur daher rühren, dafs die Vermehrung der inneren Energie der einzelnen Moleküle bei höherer Temperatur einen gröfseren Arbeitsaufwand beansprucht. Da nun die Aenderung der specifischen Wärme für die anderen Aggregatzustände von derselben Gröfsenordnung ist wie für Gase (der Temperaturcoëfficient für die Zunahme ist für Gase = 0,001 bis 0,0025, für feste Körper 0,001 bis 0,002, für Flüssigkeiten 0,001 bis 0,003), so wird es in hohem Grade wahrscheinlich, dafs, wenigstens in hinreichender Ferne von einer Aggregatzustandsänderung, die Zunahme der specifischen Wärme mit der Temperatur überhaupt für alle Körper vornehmlich durch den Arbeitsaufwand für Vermehrung der inneren Energie der Moleküle bedingt ist. Sind nun die Moleküle eines Körpers einatomig, so kann ihre innere Energie nicht vermehrt werden. Macht man nun die Voraussetzung, dafs die Elemente, die in Dampfform einatomig sind, wie Quecksilber und Cadmium, dies auch in flüssigem resp. festem Zustande sind, so darf deren specifische Wärme, wie dies bereits experimentell gefunden wurde, mit der Temperatur nicht zunehmen. *Op.*

W. A. Tilden. Neue Untersuchungen über gewisse chemische Elemente in Beziehung zur Wärme [2]). — Verfasser verwendet die

[1]) Ann. Phys. 66, 111—115. — [2]) Chem. News 78, 16—18.

calorimetrische Methode von Jolly, die auf der Condensation von Dampf am festen Metall beruht, zur Prüfung des Gesetzes von Dulong und Petit über die Constanz der Atomwärme. Um einem Einwande von Kopp, dafs das Gesetz nur für Temperaturen Gültigkeit hat, die gleich weit vom Schmelzpunkt entfernt sind, zu begegnen, verwendet Verfasser Kobalt und Nickel, die nahezu gleiche Dichte und Schmelzpunkt besitzen. Die specifischen Gewichte beider sind $\left(D\frac{21^0}{4^0}\right)$ 8,718 und 8,790. Die specifischen Wärmen ergaben sich zu 0,10348 und 0,10931. Der Unterschied ist höher, als der Differenz der Atomgewichte entspricht. Verfasser untersucht noch weiter Gold und Platin, Kupfer und Eisen.

		Specifische Wärme	Atomwärme
Gold	$D\frac{18^0}{18^0}$	0,030 35	5,94
Platin		0,031 47	6,05
Kupfer . . .	$D\frac{20^0}{20^0}$	0,092 32	5,83
Eisen		0,011 030	6,13

Das Gesetz ist also nur angenähert richtig. *Op.*

Alexander Naumann. Welche Grundlage ist für die Atomgewichtszahlen zu wählen, O = 16 oder H = 1? [1]). — Es empfiehlt sich, als Grundlage der Atomgewichtszahlen O = 16 zu belassen bezw. wieder herzustellen. Bei dem geringen specifischen Gewichte des Wasserstoffs ist die Dichtebestimmung verhältnifsmäfsig ungenau und selbst geringe Verunreinigungen mit anderen Gasen, die alle weitaus specifisch schwerer sind, üben einen beträchtlichen Einflufs auf alle den Wasserstoff betreffenden Gewichtsbestimmungen und die daraus abgeleiteten Werthe aus. Ferner sind zahlreiche thermische Werthe, Verbrennungswärmen, Neutralisationswärmen, Lösungswärmen, specifische Atom- und Molekelwärmen u. s. w. auf O = 16 bezogen und müfsten für H = 1 erst umgerechnet werden. Zum Schlufs berechnet Verfasser für O = 16 zwei viel gebrauchte Werthe neu. Die Verhältnifszahl von Molekulargewicht und Dichte ergiebt 28,95574 (abger. 28,96). Das Gesammtmolekülvolumen eines jeden Gases beträgt rund 22,4 Liter. *Op.*

H. Landolt, W. Ostwald, K. Seubert. Bericht der Commission für die Festsetzung der Atomgewichte [2]). — Die Mitglieder gelangten einstimmig zu dem Beschlufs, folgende Vorschläge zu machen: 1. Als Grundlage für die Berechnung der Atomgewichte soll das Atomgewicht des Sauerstoffs gleich 16,00 angenommen werden, und die Atomgewichte der anderen Elemente sollen auf Grund

---

[1]) Chemikerzeit. 22, 347—349. — [2]) Ber. 31, 2761—2768.

der unmittelbar oder mittelbar bestimmten Verbindungsverhältnisse zum Sauerstoff berechnet werden. 2. Als Atomgewichte der Elemente werden für den Gebrauch der Praxis nachstehende, zur Zeit wahrscheinlichste Werthe vorgeschlagen.

Aluminium	27,1	Jod	126,85	Sauerstoff	16,00
Antimon	120	Kalium	39,15	Scandium	44,1
Argon (?)	40	Kobalt	59,0	Schwefel	32,06
Arsen	75	Kohlenstoff	12,00	Selen	79,1
Baryum	137,4	Kupfer	63,6	Silber	107,93
Beryllium	9	Lanthan	138	Silicium	28,4
Blei	206,9	Lithium	7,03	Stickstoff	14,04
Bor	11	Magnesium	24,36	Strontium	87,6
Brom	79,96	Mangan	55,0	Tantal	183
Cadmium	112	Molybdän	96,0	Tellur	127
Cäsium	133	Natrium	23,05	Thallium	204,1
Calcium	40	Neodym (?)	144	Thorium	232
Cerium	140	Nickel	58,7	Titan	48,1
Chlor	35,45	Niobium	94	Uran	239,5
Chrom	52,1	Osmium	191	Vanadin	51,2
Eisen	56,0	Palladium	106	Wasserstoff	1,01
Erbium (?)	166	Phosphor	31,0	Wismuth	208,5*
Fluor	19	Platin	194,8	Wolfram	184
Gallium	70	Praseodym	140	Ytterbium	173
Germanium	72	Quecksilber	200,3	Yttrium	89
Gold	197,2	Rhodium	103,0	Zink	65,4
Helium (?)	4	Rubidium	85,4	Zinn	118,5*
Indium	114	Ruthenium	101,7	Zirconium	90,6
Iridium	193,0	Samarium?	150		

Die Zahlen sind nur mit so viel Stellen angegeben, dafs noch die letzte als sicher angesehen werden kann. Von dieser Regel ist nur bei den mit einem * bezeichneten Elementen abgegangen worden. In der Begründung zu diesen Beschlüssen hebt Ostwald hervor, dafs der Sauerstoff mit fast allen anderen Elementen Verbindungen eingeht, so dafs deren Verbindungsgewicht in Bezug auf den Sauerstoff meist unmittelbar experimentell herstellbar ist. Obwohl die älteste Beziehung der sogenannten Aequivalentgewichte als Grundlage H = 1 hat, so hält Seubert für die Zwecke der Praxis die Sauerstoffbasis bequemer, weil die am häufigsten in stöchiometrischen Rechnungen in Multipeln vorkommenden Atomgewichte mit sehr geringen Fehlern als ganze Zahlen ausgedrückt werden können. Landolt bemerkt, dafs trotz der Sauerstoffbasis der Wasserstoff nach wie vor die formelle Grundlage der Lehre von den Atomgewichten bleibt. Der bereits von Ostwald hervor-

gehobene Grund betreffs der experimentellen Bestimmung der Atomgewichte, sowie die nicht völlige Sicherheit über das Verhältnifs O:H sind auch für Landolt mafsgebend, als Einheit O = 16 zu wählen. *Op.*

Theodor William Richards. Eine Tabelle der Atomgewichte [1]). — Nach einer kritischen Besprechung der neueren Untersuchungen und Bestimmung der Atomgewichte giebt Verfasser eine Tabelle, die er zum Gebrauch im Harvard College zusammengestellt hat. Als Grundlage der Tabelle dient O = 16,00. *Op.*

F. W. Clarke. Fünfter jährlicher Bericht des Comites über Atomgewichte. Die im Jahre 1897 veröffentlichten Resultate [2]). — In diesem Bericht bespricht Verfasser alle zur Bestimmung von Atomgewichten während 1897 unternommenen Arbeiten, und zwar die von Scott [3]) über Kohlenstoff, von Leduc [4]) über Stickstoff, Chlor und Silber, von Thomsen [5]) über Aluminium, von Richards [6]) und seinen Schülern über Nickel und Kobalt, von Hardin [7]) über Wolfram, von Wyrouboff und Verneuil [8]) sowie von Schützenberger [9]) über Cer und von Rayleigh [10]) über die Dichten der wichtigsten Gase. Er erwähnt noch eine Arbeit Rummel's: „Die Spectra der Alkalien und ihre Atomgewichte", der mathematisch aus dem Atomgewicht von Natrium und den Spectren der übrigen Alkalien ihre Atomgewichte berechnet hat. Die so erhaltenen Werthe sind jedoch zu niedrig. Am Schlufs stellt Verfasser wie alljährlich die Atomgewichte der Elemente unter Berücksichtigung dieser Arbeiten in zwei Tabellen zusammen, und zwar sowohl für O = 16, wie für H = 1. *Op.*

O. Neovius. Ueber das vermuthliche Vorkommen eines bis jetzt unbekannten Stoffes in der Atmosphäre [11]). — In einer bisher nur in schwedischer Sprache veröffentlichten Abhandlung [12]) hat Neovius die Resultate einer von ihm ausgeführten Vergleichung der Spectra von Luft, Stickstoff und Sauerstoff gegeben. In dem blauen Theile des Luft-Stickstoffspectrums fanden sich einige Linien, die hier ebenso scharf hervortraten, wie im reinen Argonspectrum, also dem letzteren nicht wohl angehören können. Sie scheinen einer noch unbekannten, in der Luft in etwa derselben Concentration wie Argon enthaltenen Substanz anzugehören, die dem Spectrum nach aber auch nicht mit Krypton, Neon oder

---

[1]) Amer. Chem. J. 20, 543—554. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 20, 163—173. — [3]) JB. f. 1897, S. 644. — [4]) Daselbst, S. 6. — [5]) Daselbst, S. 797. — [6]) Daselbst, S. 853. — [7]) Daselbst, S. 889. — [8]) Daselbst, S. 1028. — [9]) Daselbst, S. 1030. — [10]) Daselbst, S. 578. — [11]) Ann. Phys. 66, 162—169. — [12]) Bihg. till K. Svenska Vet.-Akad. Handlg. 17, Afd. 1, Nr. 8 (1891).

Metargon identisch sein kann. Die Banden des Metargons stimmen übrigens fast vollständig mit denen des Kohlenstoffs überein. *R.*

R. Nasini, F. Anderlini und K. Salvadori. Ueber das wahrscheinliche Vorkommen des Coroniums und anderer neuer Elemente in den Gasen der Solfatara di Pozzuoli und des Vesuvs [1]). — Im Verfolg ihrer Arbeiten über italienische Erdausströmungen haben die Verfasser jetzt die Gase der Campi Flegrei (Solfatara di Pozzuoli, Grotta Cane, Grotta ammoniacale) und des Vesuvs untersucht. Im Spectrum der argonhaltigen Gase der grofsen Solfatara konnte eine ziemlich scharfe Linie mit der Wellenlänge 531,6 bestimmt werden, die identisch sein mufs mit der bekannten Linie 1474 *K*, welch letztere einem noch unbekannten Elemente „Coronium“, das leichter als Wasserstoff sein mufs, zugeschrieben wird. Verfasser berichten dann noch von weiteren Linien, die von bis jetzt noch unentdeckten Elementen herrühren sollen. *Op.*

Charles F. Brush. Ein neues Gas [2]). — Verfasser bestimmt die Wärmeleitfähigkeit verschiedener Gase von Atmosphärendruck bis hinab zu fünf Millionstel Atmosphäre. Er bedient sich hierzu einer Glaskugel, die evacuirt werden kann, und in der sich ein Thermometer befindet. Nachdem die Kugel in Wasser getaucht ist, beobachtet Verfasser die Zeit, die verstrich, bis das Thermometer von 15^0 auf 10^0 gefallen war. Verfasser stellt die Wärmeleitfähigkeit von Wasserstoff, Helium, Kohlenoxyd, Luft und Kohlendioxyd graphisch dar. Als zur Erzielung eines möglichst hohen Vacuums das Glasgefäfs ausgepumpt und erhitzt wurde, trat eine anfangs starke, allmählich schwächer werdende, aber nie aufhörende Gasentwickelung ein. Beim Abkühlen wurde das Gas rasch, aber unvollständig absorbirt. Es waren also mehrere Gase beim Erhitzen entwickelt, eins davon aber war beim Abkühlen nicht absorbirt worden. Bei diesen Versuchen beobachtete Verfasser, dafs das Glas seine weifse Farbe verlor, und er erklärt es damit, dafs durch das Erhitzen Wasserstoff entwickelt wird, der das Blei im Glas reducirt. Um sich gröfsere Mengen des Gases herzustellen, wurden 120 g reines, pulverisirtes Natronglas im Vacuum erhitzt und wieder abgekühlt. Es wurde so ein Gas von ungeheuer grofser Wärmeleitfähigkeit erhalten. Bei 36 Millionstel Druck war die Leitfähigkeit doppelt so grofs als bei Luft und ungefähr gleich der von Wasserstoff, bei 3,8 Millionstel war sie schon 7mal, bei 1,6 Millionstel 14mal und bei 0,96 Millionstel

---

[1]) Chemikerzeit. 22, 579; Accad. dei Lincei Rend. [5] 7, II, 73. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 20, 899—912; Chem. News 78, 197—198.

20 mal so gut als bei Wasserstoff und bei 0,38 Millionstel gar 27 mal gröfser. Aus dem Glas kann man neues Gas darstellen, wenn es eine Zeitlang an der Luft gelegen hat. Das Gas, das also einen Bestandtheil der Luft bildet, nennt Verfasser „Aetherion". Eine Reihe anderer Substanzen (wie Holzkohle, Sand) geben ebenfalls im Vacuum erhitzt das neue Gas ab. Da das Gas wahrscheinlich viel leichter als Luft oder Wasserstoff ist, so versucht Verfasser das Gas durch Diffusion aus der Atmosphäre darzustellen. Er verwendet hierzu poröses Porcellan. Es gelingt nicht, durch Phosphorpentoxyd und Kupferoxyd das Gas von Verunreinigungen zu befreien, da beide das Gas absorbiren. Verfasser giebt in einer Tabelle Werthe für die voraussichtlichen physikalischen Constanten des Gases (Molekulargewicht = 0,0002, Dichte = 0,0001 etc.) und ergeht sich zum Schlufs in Speculationen über die sonstigen Eigenschaften des „Aetherion". *Op.*

William Crookes. Das angeblich neue Gas Aetherion [1]). — Frühere Versuche des Verfassers, die das abnorme Verhalten des Wasserdampfes bei grofser Verdünnung behandeln, veranlassen ihn, das Aetherion für Wasserdampf zu halten. Wie ältere und jetzt wiederholte Versuche des Verfassers zeigen, wird Wasserdampf von Glas mit äufserster Energie festgehalten. Das in der Hitze und im Vacuum aus Glas entwickelte Gas zeigt die Spectrallinien des Wasserstoffs. Nach früheren Versuchen des Verfassers besitzt Wasserdampf bei sehr geringen Drucken eine gröfsere Wärmeleitfähigkeit als Wasserstoff oder Luft bei den gleichen Drucken. *Op.*

J. W. Mallet. Ueber die Berechtigung des Davyums als chemisches Element zu gelten [2]). — Kern [3]) giebt an, dafs er aus Rückständen der Verarbeitung des Rohplatins ein neues Element vom Atomgewicht 154 erhalten habe, das aus verdünnter Schwefelsäure Wasserstoff entwickelt. Kern gab diesem Stoffe den Namen Davyum. Eine Nachprüfung der Angaben von Kern durch den Verfasser macht es wahrscheinlich, dafs das, was Kern als neues Element ansah, ein Gemisch von Iridium und Rhodium war. *Bdl.*

N. Delone. Eine empirische Methode der Berechnung des Atomgewichts der Elemente durch die Atomgewichte des Kohlenstoffs, Stickstoffs und Sauerstoffs [4]). — Verfasser stellt die nebenstehende Tabelle auf. Die erste Reihe entsteht, wenn man von

---

[1]) Chem. News 78, 221—222. — [2]) Amer. Chem. J. 20, 776—783. — [3]) JB. f. 1877, S. 182, 316. — [4]) J. russ. phys.-chem. Ges. (Phys. Abth.) 30, 92—95.

den zu Grunde gelegten Atomgewichten C, N, O je 5 abzieht, die dritte durch Addition der ersten zwei. Alle nächstliegenden entstehen aus der unmittelbar vorhergehenden durch abwechselnde

	Li 7	Be 9	B 11
5	C 12	N 14	O 16
5	F 19	Na 23	Al 27
7	Mg . . . 24	Si 28	S 32
5	P 31	Cl 35	K 39
7	36	Ca 40	Sc 44
5	43	47	V 51
7	Ti 48	Cr 52	Fe 56
	Mn . . . 55	Co 59	Cu 63

Addition von 7 und 5. Die Tabelle wird weiter fortgesetzt, und von den 59 darin enthaltenen Elementen stimmen die Atomgewichte für 42 überein, während sie für 14 auf $\pm$ 1 und für 3 auf $\pm$ 2 abweichen. *Tit.*

N. Delone. Eine graphische Darstellung der periodischen Gesetzmäfsigkeit der chemischen Elemente [1]). — Um das Verhalten der Elemente zu veranschaulichen, schlägt Verfasser ein Spiralenvieleck vor, welches nach folgender Regel construirt wird: Vom Centrum werden in gleichen Winkeln von $22^1/_2{}^0$ 16 Radien gezogen. Alsdann wird auf der horizontalen Axe nach rechts vom Centrum die Entfernung 4 entsprechend dem Atomgewicht des Heliums abgetragen. Das nächste Element, Lithium mit 7, kommt auf den nächst höheren Radius rechts (Radius I) u. s. w. zu liegen. Die Triaden, wie Ni, Fe, Co u. s. w., werden zwischen dem Radius VII und der neutralen Axe angebracht. Verbindet man die abgetragenen Punkte, so erhält man ein regelmäfsiges spiraliges Vieleck. In demselben liegen die Elemente so, dafs oberhalb der horizontalen Neutrallinie, die die neutralen Elemente He, Ar, Ne, Kr enthält, die paramagnetischen, unterhalb die diamagnetischen sich befinden. Die elektropositiven Elemente liegen im ersten und im dritten, die elektronegativen im zweiten und vierten Quadranten. Verfasser betont die Vorzüge seiner Darstellung vor der von Crookes vorgeschlagenen. Das Vieleck des Verfassers entspricht nicht vollkommen der Spirale des Archimedes. Würde es derselben entsprechen, so würden sich die Elemente in eine gerade Linie ordnen lassen nach der Formel $y = ax + b$, wo die Ordinate y das Atomgewicht, die Abscisse x die Nummer des Elementes nach der Gröfse seines Atomgewichts bedeutet. Wie

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. (Physik. Abth.) 30, 195—201.

die graphische Darstellung zeigt, bilden die Elemente Li, Be, B, F, Na, Al, P, Cl eine Gerade der Formel $y = 2x + 5$, andererseits die Elemente C, N, O, Mg, Si, S, Ar, Ca die Gerade der Formel $y = 2x + 4$. Elemente mit höherem Atomgewicht weisen gröfsere Abweichungen auf. *Tit.*

J. Sperber. Ueber chemisch inactive Elemente[1]). — Weil die Elemente, mit Ausnahme von Wasserstoff als Einheit, mit Kräften oder Valenzen wirken, die nicht ihren Atomgewichten proportional sind, zieht Verfasser auf Grund des Parallelogramms der Kräfte folgende Schlüsse: 1. Die Atome treten unter bestimmten Winkeln derart in Reaction, dafs die Valenz nur den Werth der Componente angiebt, die das Atom in der Richtung der Molekularbewegung in der resultirenden Verbindung giebt. 2. Die Valenz eines Elementes ist gleich dem Atomgewicht und dem Cosinus des Winkels, unter dem das Atom in die Verbindung eintritt. Diese Valenztheorie sagt das Bestehen inactiver Elemente voraus. Als solche betrachtet Verfasser den Weltäther, Helium und Argon. *Op.*

William Ramsay. Ueber die neuerdings entdeckten Gase und ihre Beziehung zum periodischen Gesetz[2]). — Aus dem Verhältnifs der specifischen Wärmen von Argon und Helium (= 1,66) ergeben sich deren Atomgewichte zu 4 für Helium und 40 für Argon. Gegen diese Atomgewichte spricht der Umstand, dafs dann das Atomgewicht des Argons das des Kaliums übertrifft. Hierin liegt nach dem Vortragenden kein schwererer Angriff gegen die Gültigkeit des periodischen Gesetzes, als in der schon bekannten Stellung von Jod nach dem Tellur anstatt vor demselben. Da die neuen Elemente keine chemischen Verbindungen eingehen, ist eine Entscheidung durch rein chemische Methoden unmöglich. Wenn Helium das Atomgewicht 2 und Argon 20 besitzen, so ist im periodischen System kein Platz vorhanden für ein Element mit mittlerem Atomgewicht. Die Differenz zwischen den nächstliegenden Gliedern verwandter Elemente beträgt in der Regel 16 bis 18 Einheiten. Nimmt man jedoch die Atomgewichte zu 4 und 40 an, so bleibt für ein solches Element Raum vorhanden. Um dieses Element zu finden, hat Ramsay alle möglichen Mineralien, Meteorite und Mineralwasser untersucht, aber ohne Erfolg. Da Verfasser bei Diffusionsversuchen mit Argon eine kleine Verschiedenheit zwischen den Dichten des zuerst diffundirenden und des zurückbleibenden Gases beobachtet hat, stellt er sich zunächst eine grofse Menge Argon dar. Verfasser hat wie früher den

[1]) Chem. News 77, 87; vgl. JB. f. 1897, S. 20. — [2]) Ber. 31, 3111—3120.

Sauerstoff aus der Luft mittelst Kupfer bei Rothgluth entfernt; der entstandene atmosphärische Stickstoff wurde in einem 200 Liter fassenden Gasometer gesammelt; nach dem Trocknen mittelst concentrirter Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd gelangte das Gas in ein mit Magnesiumspänen beschicktes Eisenrohr von 5 cm Durchmesser; das entweichende Gas passirte zur Entfernung des Wasserstoffs ein zweites, Kupferoxyd enthaltendes Rohr und wurde in einem aus galvanisirtem Eisen angefertigten Gasometer gesammelt. Um den Stickstoffgehalt weiter zu verringern, wurde es wieder über glühendes Magnesium geleitet und schliefslich liefs man es zur Entfernung der letzten Spuren von Stickstoff zwischen zwei Gasometern circuliren, indem es gleichzeitig ein Gemenge von gut ausgeglühtem Kalk und Magnesia bei Rothglühhitze passiren mufste. Da dabei Wasserstoff — durch den Kalk — wieder eingeführt wird, mufste das Gas wiederum über Kupferoxyd gehen. Diese Gasmenge sollte mittelst flüssiger Luft verflüssigt werden. Es ergab sich dabei, dafs dem Argon noch vier neue Gase beigemengt seien, Neon, Krypton, Xenon und Metargon. Ueber deren Abscheidung und Eigenschaften wird bei dem Capitel Argon des Jahresberichtes berichtet werden. *Op.*

William Crookes. Die Stellung von Helium, Argon und Krypton im System der Elemente [1]). — Um die Schwierigkeiten bei der Einreihung der Elemente Argon, Helium und Krypton in das periodische System der Elemente zu beseitigen, ordnet Verfasser die Elemente nach ihren Atomgewichten auf sechs 8 förmigen, spiralig gewundenen Curven an. Jede Curve ist in 16 gleiche Theile getheilt und die Ordinaten sind nach unten gezogen. Die Elemente haben ihren Platz an den Schnittpunkten dieser Ordinaten mit den Curven. Die neu entdeckten Elemente haben in dieser Anordnung im Scheitelpunkt der 8 förmigen Curve ihren Platz, und zwar Helium zwischen Wasserstoff und Lithium, Argon zwischen Chlor und Kalium, Krypton zwischen Brom und Rubidium, Neon an dem Neutralpunkt zwischen Fluor und Natrium. Am Schlufs stellt Verfasser Speculationen darüber an, wie die Elemente unter der Wirkung der „vis generatrix“ aus der „formative cause“ entstanden sein können. *Op.*

H. Wilde. Die Stellung von Tellur und Jod im periodischen System der Elemente [2]). — Die Versuche von Metzner er-

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 18, 72—76; Lond. R. Soc. Proc. 63, 408—411; Sill. Amer. J. [4] 6, 189—192; Chem. News 78, 25—26. — [2]) Compt. rend. 127, 616.

geben für das Atomgewicht von Tellur den Werth 128. Da Jod das Atomgewicht 127 besitzt, so müssen in der Tabelle von Mendelejeff die Stellungen beider vertauscht sein, da dieser Forscher für Tellur ein Atomgewicht von 125 angenommen hatte. Hierdurch kommt das Jod zum Schwefel und das Tellur zum Chlor und Brom, was widersinnig ist. Auch die Anordnung von Crookes enthält verschiedene Widersprüche. Verfasser macht weiter darauf aufmerksam, dafs in der gewöhnlichen Anordnung das Bor eine falsche Stelle hat. Es steht an der Spitze der Serie von Aluminium und Gallium, während es nach den Beobachtungen von Étard[1]) zur Gruppe Phosphor, Vanadium gehört. Diese und andere Fehler sind im Gesetz der multiplen Proportionen der Atomgewichte des Verfassers nicht enthalten. *Op.*

Thomas Bayley. Das cyklische Gesetz der Elemente. Atomvolumen als eine periodische Function[2]). — Verfasser bespricht an Hand einer graphischen Darstellung der Atomgewichte in Beziehung zu ihren Atomvolumina die Gesetzmäfsigkeiten, die zwischen beiden bestehen und berechnet aus diesen so erhaltenen zahlenmäfsigen Beziehungen die Atomgewichte verschiedener Elemente. Fufsend auf der Theorie von Crookes über die Entstehung der Elemente aus einer Ursubstanz stellt Verfasser phantastische Speculationen an, deren Resultate in Tabellen und in einer complicirten graphischen Darstellung niedergelegt sind. *Op.*

James Locke. Das periodische System und die Eigenschaften der unorganischen Verbindungen. I. Theil[3]). — In den gebräuchlichen Tabellen des periodischen Systems sind nur die Beziehungen zwischen den Elementen als solche berücksichtigt. Auch die Natur der Verbindungen der Elemente ist jedoch nach Mendelejeff's Gesetz eine Function ihrer Atomgewichte und diese Seite des Gesetzes kommt in der gewöhnlichen Anordnung der Elemente zu wenig zum Ausdruck. Verfasser zeigt dies an verschiedenen Beispielen und weist darauf hin, dafs vor Allem die einzelnen Oxydationsstufen der Elemente sorgfältiger berücksichtigt werden müssen. *Op.*

Noel Deerr. Moleküle und Schmelzwärme[4]). — In dieser kurzen Notiz macht Verfasser darauf aufmerksam, dafs Beveridge in einer Veröffentlichung zu einem ähnlichen Resultate wie Verfasser gekommen ist. *Op.*

---

[1]) JB. f. 1880, S. 4. — [2]) Chem. News 77, 157; Amer. Chem. Soc. J. 20, 927—948. — [3]) Amer. Chem. J. 20, 581—592. — [4]) Chem. News 77, 35.

L. Dulk. Atomgewicht oder Atomgravitation [1]). — In früheren Veröffentlichungen, deren Grundlage die Nothwendigkeit bildete, mit der bisher angenommenen Einheitlichkeit der Materie zu brechen, hat Verfasser gezeigt, wie die Atome aufgefafst werden müssen, nicht als zusammengesetzt aus verschiedenen Summen ein und derselben Materie, sondern als Systeme von geometrischen Punkten oder in bestimmten Gleichgewichtslagen rotirenden Aetherwirbeln. Diese bringen den continuirlich gedachten kosmischen Aether in Bewegung, und zwar um so schneller, je näher sie an einander liegen. Diese Bewegung wird angenommen als umgekehrt proportional dem Quadrate der Entfernung und auf diese Weise berechnet sich die Gravitation des Atoms, welche als Atomgewicht erkennbar ist. Bei den Alkalimetallen, deren Atomgewichte einwerthig sind, handelt es sich um die Berechnung von einfachen Punktpaaren, die in einem Kreise von stets derselben Höhe angeordnet, die Peripherie derselben von innen berühren. Bei den mehrwerthigen Atomen, die in vorliegender Abhandlung betrachtet werden, genügen die einfachen Punktpaare nicht mehr. Verfasser versucht die Werthigkeit durch Berechnung von geschlossenen, polygonartigen Figuren wiederzugeben. Die mathematischen und theoretischen Betrachtungen gestatten keinen Auszug. Es sei nur noch erwähnt, dafs Verfasser das Verhältnifs H : O zu 1 : 16 annimmt, weil er trotz der Arbeiten von Morley und Anderen einen experimentellen Nachweis für das Verhältnifs 1 : 15,88 noch nicht erbracht sieht. *Op.*

Wm. L. T. Addison. Die Gestalt der Atome, abgeleitet aus der Krystallstructur der Elemente [2]). — Nach diesem Auszug aus einem vom Verfasser gehaltenen Vortrag haben die Atome polyëdrische Gestalten, die so viel Ecken besitzen, als die Atome Valenzen aufweisen. An einzelnen Beispielen wird das ausgeführt. *Op.*

Stöchiometrie der Gase und Flüssigkeiten.

Th. Schlösing jun. Bestimmung der Dichte von Gasen mit sehr kleinen Volumina [3]). — Das Princip ist folgendes: In ein System von zwei engen verticalen Röhren, welche unten mit Hülfe eines Dreiweghahnes communiciren können, bringt man drei Gase, zwei, deren Dichte man kennt, und ein leichteres, dessen Dichte

[1]) Ber. 31, 1865—1876. — [2]) Chem. News 77, 251—253. — [3]) Compt. rend. 126, 220—223, 476—479 u. 896—899.

bestimmt werden soll. Das eine Gas mit bekannter Dichte trennt die beiden anderen und befindet sich in beiden Röhren. Nachdem Gleichgewicht eingetreten ist, bestimmt man die (streng genommen nicht vorhandenen) Trennungsflächen je zweier Gase, indem man je ein Gas aus jeder Röhre absorbiren läfst. Man liest das Niveau des Quecksilbers nach der Absorption ab und kann die gesuchte Dichte berechnen. Alle Gase sind mit Wasserdampf gesättigt, die Temperatur wird durch Umspülen der Röhren mit Wasser constant gehalten. Um die Diffusion der Gase in einander zu vermeiden, mufs schnell gearbeitet werden (etwa fünf Minuten). Je nach den Dimensionen des Apparates benöthigt man 6 bis 10 ccm Gas. Die Genauigkeit der Methode beträgt etwa $^1/_{1000}$. Auf Wasserstoff ist sie wegen der starken Diffusion dieses Gases nicht anwendbar. In der letzten Arbeit ändert der Verfasser den Apparat etwas ab, so dafs er für jedes Gas, leicht oder schwer, absorbirbar oder nicht, gebraucht werden kann. Das eine senkrechte Rohr wird in drei Abschnitte zerlegt, von denen je zwei mittelst genau horizontaler, ziemlich weiter Schlangenröhren communiciren. Der oberste Abschnitt und das ganze ungetheilte Rohr wird mit Luft, der mittelste Abschnitt und das obere Schlangenrohr mit dem zu untersuchenden Gase, das untere Schlangenrohr und der unterste Abschnitt mit Kohlensäure gefüllt. Wenn beide Rohre communiciren und sich Gleichgewicht eingestellt hat, bleiben die Trennungsflächen zwischen Luft und dem zu untersuchenden Gas und zwischen diesem Gas und Kohlensäure ungeändert in den Niveaus der Schlangenröhren; nur die Trennungsfläche von Kohlensäure und Luft verschiebt sich in dem ungetheilten Rohr und wird durch Absorption der Kohlensäure bestimmt. Für schwere Gase empfiehlt es sich, die Kohlensäure durch schweflige Säure zu ersetzen. *W. A. R.*

Daniel Berthelot. Ueber die genaue Bestimmung der Molekulargewichte der Gase, ausgehend von ihrer Dichte und der Abweichung, welche sie vom Mariotte'schen Gesetz zeigen[1]. — Da das Mariotte'sche und das Gay-Lussac'sche Gesetz Grenzgesetze sind, darf man die Dichten der Gase bei gewöhnlichem Druck nicht zur Berechnung des Molekulargewichts benutzen; ihre Molekularvolumina sind bei Atmosphärendruck nicht gleich; dieselben sind aber mit Hülfe der von Regnault, Amagat, Lord Rayleigh und Leduc bestimmten Abweichungen vom Mariotte'schen Gesetz leicht zu berechnen. Verfasser berechnet

---

[1]) Compt. rend. 126, 954—956; vgl. diesen JB., S. 7.

die Molekulargewichte der „permanenten" Gase, auf Sauerstoff = 32 bezogen.

	Molekularvolumen bei 0° 1 Atm.	Dichte bei 0° 1 Atm. auf Sauerstoff bezogen	Molekulargewicht	Atomgewicht
H_2 . . .	1,000 46	0,062 865	2,014 72	1,007 4
N_2 . . .	0,999 62	0,875 08	28,013 2	14,007
CO . . .	0,999 54	0,874 95	28,006 8	C = 12,007
O_2 . . .	0,999 24	1	32	16

W. A. R.

G. Marqfay. Prioritätsreclamation gegenüber Daniel Berthelot[1]). — Verfasser hat die in der vorstehenden Arbeit von Daniel Berthelot benutzte Formel Molekulargewicht = Dichte × Molekularvolumen schon vor zwei Jahren in einem Buch mit dem Titel: „Das Gesetz der Aequivalente und eine neue Theorie der Chemie" aufgestellt. *W. A. R.*

Daniel Berthelot. Antwort auf eine Prioritätsreclamation von Herrn Marqfay[2]). — Die von Marqfay reclamirte Formel ist nichts Neues, sondern eine längst angewendete Definition. Das Neue an der Arbeit des Verfassers ist, dafs er eine neue, genaue Methode angegeben hat, die Molekulargewichte der Gase aus bekannten Daten abzuleiten. Die Grundlagen des Buches von Marqfay, das die abstrusesten Dinge enthält, haben mit dem Gedankengang des Verfassers nichts gemein. *W. A. R.*

G. Marqfay. Ueber die Bestimmung der Molekulargewichte von Gasen. Antwort an Herrn D. Berthelot[3]). — Verfasser acceptirt die Aeufserung Berthelot's, dafs jene Formel, welche Molekulargewicht, Dichte und Molekularvolumen mit einander in Beziehung setzt, bekannt war. Verfasser leugnet aber, dafs man aus den Dichten der Gase unter Normalbedingungen überhaupt einen Schlufs auf ihre Molekulargewichte ziehen kann. Denn die Hinzunahme der (ungenauen) Avogadro'schen Hypothese ist unstatthaft. Verfasser bleibt dabei, dafs die Molekulargewichte von Wasserstoff, Sauerstoff, Kohlenstoff, Calcium 1, 2, 3 und 5 sind. *W. A. R.*

Daniel Berthelot. Ueber die Molekulargewichte der leicht zu verflüssigenden Gase[4]). — Um die Molekularvolumina der Gase bei kleinen Drucken zu finden, mufs man die mittleren Aus-

[1]) Compt. rend. 126, 1233. — [2]) Daselbst, S. 1262—1263. — [3]) Daselbst, S. 1504—1505. — [4]) Daselbst, S. 1415—1418.

dehnungscoëfficienten der betreffenden Gase bei 0° zwischen 0 und 1 Atm. kennen. Diese Coëfficienten sind für die „permanenten“ Gase innerhalb weiter Druckgrenzen constant, für die leicht zu verflüssigenden aber mit dem Druck sehr veränderlich. Verfasser benutzt zu ihrer Auffindung die van der Waals'sche Zustandsgleichung und berechnet die Constanten *a* und *b* aus der gut bekannten Compressibilität der Gase zwischen 1 und 2 Atm. und aus der kritischen Temperatur.

	Dichte von 0° u. 1 Atm. auf O_2 bezogen	Kritische Temp.	*a*	*b*	Molekularvolumen 0° 1 Atm.	Molekulargewicht
O_2 . .	1	— 118°	0,001588	0,000828	0,09924	32
CO_2 .	1,38324	— 31,35	0,009131	0,002427	0,99321	44,000
N_2O .	1,38450	— 36,0	0,010244	0,002682	0,99239	44,000
HCl .	1,14886	— 52,0	0,010442	0,002599	0,99210	36,486
C_2H_2 .	0,81938	— 37,0	0,011278	0,002943	0,99160	26,020
CH_3 .	1,07172	— 52,8	0,012359	0,003069	0,99063	34,001
SO_2 .	2,04835	— 156	0,028544	0,005384	0,97632	64,046

W. A. R.

W. N. Shaw. Dalton's Gesetz[1]). — Von dem Gesetze Dalton's, dafs das Gesammtvolumen eines Gasgemisches gleich ist der Summe der Einzelvolumina, hat Regnault einige Abweichungen, besonders bei Aether und Luft, gefunden. Er erklärt dies damit, dafs eine Condensation von Dampf an den Glaswänden unter einem geringeren Dampfdruck eintritt, als dem Sättigungsdruck bei dieser Temperatur entspricht. Nach dem Verfasser sind jedoch wirkliche Abweichungen von diesem Gesetz vorhanden. Der Betrag derselben kann aus den alten Versuchen Regnault's nicht berechnet werden, sondern mufs auf Grund neuer Beobachtungen bestimmt werden. *Op.*

A. Leduc. Untersuchungen an Gasen[2]). — Verfasser giebt, ehe er in die Detailbeschreibung eintritt, eine kurze Uebersicht über den Gedankengang, die Methoden und Resultate seiner Untersuchungen (S. 1 bis 8). 1. Die *Zusammensetzung* der Luft (S. 9 bis 20) berechnet sich aus den besten Daten für die Dichten der drei Componenten (0,97203, 1,10523 und 1,378) und dem Argongehalt zu 21,0 Volumproc. (23,2 Gewichtsproc.) Sauerstoff, 78,05 (75,5) Stickstoff und 0,94 (1,3) Argon. Jede Gasmischung, auch die der permanenten Gase, scheint von einer geringen

[1]) Chem. News 78, 185. — [2]) Ann. chim. phys. [7] 15, 1—114.

Volumvermehrung begleitet zu sein. Die alten Luftuntersuchungsmethoden von Dumas-Boussingault und Regnault-Reiset werden discutirt und eine neue, auf ca. 0,01 Proc. genaue ausgearbeitet. Ein mit Phosphor beschickter Ballon von 2,3 Liter Inhalt wird luftleer und mit Luft gefüllt gewogen und nach der Absorption des Sauerstoffs und dem Fortpumpen des Stickstoffs wieder gewogen. Luft der verschiedensten Herkunft wird untersucht. Der Sauerstoffgehalt schwankt zwischen 23,25 und 23,05 Gewichtsproc. Auch am selben Orte ist der Sauerstoffgehalt nicht constant — 2. Zur Bestimmung der *Dichten der Gase* verwendet Verfasser Ballons von $2^1/_4$ Liter Inhalt, nicht die grofsen von Regnault. Sie werden vor und nach jeder Füllung mit Gas luftleer gewogen. Alle Apparate zum Entwickeln und Reinigen der Gase werden vorher evacuirt. Die Dichte der Luft kann in Folge des verschiedenen Sauerstoffgehaltes um $^1/_{10000}$ schwanken, daher bezieht man die Gasdichten besser auf Sauerstoff. Ein Liter Luft von 23,2 Gewichtsproc. Sauerstoff wiegt unter Normalbedingungen in Paris 1,29317, nach Regnault 1,29319. Alle Gase werden, wenn möglich, nach mehreren Methoden dargestellt.

(Luft = 1)	Regnault (corr.)	Lord Rayleigh[1])	Leduc
H_2	0,069 49	0,069 06 (lufthaltig)	0,069 48
O_2	1,105 61 (Cl-haltig)	1,105 35	1,105 23
N_2 (Atmosph.)	0,971 37 (Spur H_2O)	0,972 09	0,972 03
N_2 (chem.)	—	0,967 37	0,967 17
CO	—	0,967 16	0,967 02
CO_2	1,529 0	1,529 09	1,528 8 (Compress. ber.)
N_2O	—	1,529 51 (N_2-haltig)	1,530 1
C_2H_2	—	—	0,905 5
HCl	—	—	1,269 2
H_2S	—	—	1,189 5
Cl_2	—	—	2,491
NH_3	—	—	0,597 1
SO_2	—	—	2,263 9

[1]) Da die von Lord Rayleigh als Standard gewählte Luft etwas weniger Sauerstoff enthält, als 23,2 Gewichtsproc., sind die Zahlen ein wenig zu grofs.

3. *Kritische Temperaturen und Druck* (S. 40 bis 44). Verfasser bestimmt zusammen mit Sacerdote die Daten für Phosphorwasserstoff, Schwefelwasserstoff und Chlorwasserstoff. Es wird die Temperatur gewählt, bei der die Trennungsfläche zwischen Flüssigkeit und Gas verschwindet. Die Cailletet'sche Röhre wird mit einem elektrisch geheizten Wasserbade umgeben; der Druck wird mit einem Metallmanometer gemessen.

	θ	π	
HCl	51,5°	96	Vincent und Chappuis
—	52,3	86	Dewar
—	52	83	Leduc und Sacerdote
PH_3	52,8	64	Leduc und Sacerdote
H_2S	100	88,7	Olzewski
—	100,2	92	Dewar
—	100	90	Leduc und Sacerdote
$(CH_3)_2O$ . . .	129,6	—	Nadejdine
—	—	59 ber.	Leduc und Sacerdote.

4. *Atomgewichte* (S. 44 bis 60). Aus den Dichten von Sauerstoff und Wasserstoff folgt (als obere Grenze) 15,907. Verfasser bestimmt die Zusammensetzung des Wassers nach dem Dumasschen Verfahren, das aber verbessert wird. Elektrolytisches, fein zerschnittenes Kupfer wird bei möglichst niedriger Temperatur in einer Röhre oxydirt, die am einen Ende einen Hahn, am anderen eine Capillare trägt, die zum Wägen zugeschmolzen wird, um das Rohr evacuiren zu können. Das Kupfer wird bei möglichst tiefer Temperatur durch Wasserstoff reducirt und die Röhre zum zweiten Mal (evacuirt) gewogen. Schliefslich wird das bei einer erneuten Reduction des wieder oxydirten Kupfers gebildete Wasser gewogen (ca. 22 g). Die Correctionen sind kleiner als $^1/_{20000}$. Das Resultat ist O = 15,880 bis 15,882. Aus der Dichte des elektrolytischen Knallgases (0,41423) und der Dichte von Wasserstoff und Sauerstoff folgt, wenn die Gase sich ohne Volumänderung mischen, 15,868 und das Volumverhältnifs 2,0043 : 1. Verfasser hält die Zahl 15,88 (bezw. $K = 1,0076$) für die wahrscheinlichste; Morley ist zu der gleichen Zahl (15,879) gelangt, während die Daten der anderen Experimentatoren zwischen 15,866 (Ditmar) und 15,896 (Noyes) liegen. Die Versuchsreihen von Lord Rayleigh und Morley werden eingehend discutirt. Vergleicht man die Dichten von Stickstoff und Kohlenoxyd mit einander und setzt C = 12,004, so folgt N = 14,005; während Stas 14,044 angiebt; wahrscheinlich hat das Stas'sche Silber etwas Sauerstoff occludirt; Verfasser schätzt die Menge nach Versuchen

von Dumas zu 12 × 10^{-5} vom Gewicht des Silbers und folgert dann aus den Stas'schen Daten, dafs N = 14,002 ist. Verfasser nimmt folgende Zahlen an:

		Stas			Stas
Ag . . .	107,916	107,929	H . . .	1,0076	1,0025
N . . .	14,005	14,044	O . . .	16	16
C. . . .	12,004	12,004	P . . .	30,975	—
Cl . . .	35,470	35,457	S. . . .	32,056	32,0626

5. *Compressibilität der Gase* (S. 60 bis 73). Verfasser bestimmt für alle oben erwähnten Gase, sowie für C_2H_4, NO, C_2N_2, CH_3NH_2, CH_3Cl und C_2H_5Cl die Abweichungen vom Boyle-Mariotte'schen Gesetz bei 0° und mit gröfserer Genauigkeit bei 16°. Der Apparat, dessen Calibrirung und Handhabung eingehend beschrieben wird, ähnelt dem von Regnault benutzten. 6. und 7. Verfasser stellt das Gesetz auf, dafs die *Molekularvolumina* der verschiedenen Gase bei correspondirenden Drucken und Temperaturen, bezogen auf ein als normal angenommenes Gas, gleich sind (S. 73 bis 95). Das Gesetz gilt für eine grofse Gruppe von Gasen, die der Verfasser „normal" nennt; die leichter compressibeln, NH_3, CH_3Cl, CH_3 und C_2H_4, haben ein etwas kleineres Molekularvolumen und bilden eine zweite Gruppe. PH_3, H_2S und Cl_2 gehören einer dritten Gruppe mit gröfserem Molekularvolumen an. Die experimentellen Belege und die mathematischen Discussionen der aufgestellten Formeln lassen sich nicht kurz wiedergeben. Die Bestimmung von $\frac{PV}{1+\alpha t}$ bei zwei möglichst verschiedenen Drucken und möglichst gleichen Temperaturen genügt, um alle Coëfficienten zu berechnen. Für ein reelles Gas, das bei 0° C. und $^1/_{76}$ des kritischen Druckes dem Boyle-Mariotte'schen Gesetz gehorcht, müfste die kritische Temperatur bei —180° liegen. Setzt man $O_2 = 32$, so ist die Gasconstante $R = 8319 \times 10^4$. 1 g-Mol. Sauerstoff füllt unter Normalbedingungen 22,389 Liter aus, Wasserstoff 22,432 und das fictive Idealgas 22,405 Liter. Auf S. 94 findet sich eine Zusammenstellung der Hauptresultate (Dichte, Molekulargewichte, Volumina etc.). 8. Schliefslich berechnet der Verfasser aus dem Princip der übereinstimmenden Zustände und seinen empirischen Formeln für die Gase jeder Gruppe die *Ausdehnungscoëfficienten* bei constantem Druck und constantem Volumen (Zusammenstellung S. 100) und vergleicht sie mit den Bestimmungen von Chappuis und Regnault. Die Uebereinstimmung ist befriedigend. Das Volumen eines Gasgemisches ist gleich der Summe der Volumina, welche die Componenten bei dem Totaldruck, nicht bei ihren

resp. Partialdrucken einnehmen. Um das zu beweisen, wiederholt der Verfasser die alten Versuche von Berthollet mit besseren Mitteln. Zwei gleich grofse Kugeln werden mit verschiedenen Gasen von gleichem Druck gefüllt und dann mit einander in Verbindung gesetzt. Bei CO_2 und N_2O, die gleiche kritische Daten und gleiche Dichte haben, ändert sich der Druck nicht. CO_2 und SO_2 aber geben einen Ueberdruck von ca. 1 bis 3 mm. Kämen die Partialdrucke beider Componenten in Frage, so müfste der Ueberdruck viermal so grofs sein. Verfasser untersucht die Gase auch nach einer anderen Methode, wo er nicht Druck-, sondern Gewichtsdifferenzen erhält, mit demselben Resultat. Die Volumänderungen beim Mischen von Gasen machen das Arbeiten mit Eudiometern unsicher; bei der Berechnung von Gasanalysen mufs man die wahren, nicht die theoretischen Molekularvolumina der Gase einsetzen. Der Unterschied in den Resultaten kann ganz bedeutend sein, wie an einem Beispiel gezeigt wird. *W. A. R.*

Lord Rayleigh. Ueber die Dichten von Kohlenoxyd, Kohlensäureanhydrid und Stickoxydul [1]). — Verfasser füllt, wie in der früheren Arbeit [2]), eine Kugel von bekanntem Volumen bei 0° mit dem Gas von bekanntem Druck, der dem Atmosphärendruck fast gleich ist. Die geringe Volumveränderung beim Leer- und Gefülltwägen wird in Rechnung gesetzt. Der Gasentwickelungsapparat und Waschflaschen sind an den Apparat angeschmolzen und alle Flüssigkeiten vorher luftleer gemacht. Kohlenoxyd wird aus Blutlaugensalz, Oxal- und Ameisensäure dargestellt. Seine Dichte, auf $O_2 = 32$ bezogen, wird zu 27,9989 gefunden, woraus für C 11,9989 folgt. Die Dichte der Kohlensäure, aus Marmor oder Soda entwickelt, ist bei 0° und 762,51 mm Druck auf Sauerstoff = 1 bezogen 1,38335. Um das technische Stickoxydul zu reinigen, wird es in Wasser gelöst und durch Erwärmen wieder ausgetrieben, oder eine käufliche Bombe wird scharf abgekühlt, das Gas abgelassen und die Flüssigkeit aus der auf dem Kopf stehenden Bombe abgezapft. Das so gewonnene Gas ist 1,0003 mal schwerer als Kohlensäure. Directe Messung des aus 1 Vol. Stickoxydul erhaltenen Stickstoffs führt zu unsicheren Resultaten, so dafs keine Entscheidung zwischen den beiden strittigen Atomgewichtszahlen für Stickstoff (14,05 und 14,00) möglich ist. Setzt man das specifische Gewicht von wasser- und kohlensäurefreier Luft = 1, so ist das von Sauerstoff = 1,10535, atmosphärischem Stickstoff = 0,97209,

[1]) Lond. R. Soc. Proc. 62, 204—209. — [2]) JB. f. 1893, S. 9; Lond. R. Soc. Proc. 53, 134.

reinem Stickstoff = 0,96737, Argon = 1,37752, Kohlensäure = 1,52909, Kohlenoxyd = 0,96716, Stickoxydul = 1,52951, Wasserstoff = 0,06960. Die letzte Zahl ist vielleicht ein wenig zu hoch. Obige Zahlen sind alle mit demselben Apparat gewonnen. *W. A. R.*

H. Teudt. Versuche über das Verhalten von atmosphärischer Luft einerseits und einigen nach chemischen Methoden gewonnenen Gasen andererseits bei Temperaturen von 360 bis 500° unter dem Druck einer Atmosphäre [1]). — Verfasser hat für industrielle Zwecke ein Luftthermometer construirt, bei welchem nicht das Volumen, sondern der Druck fast constant bleibt. Bei der Volumbestimmung mit atmosphärischer Luft zwischen 300 und 480° zeigte sich, dafs bei Temperaturen über 350° stets ein zu grofses Volumen gefunden wurde, und zwar war das Plus bei 300° etwa 2, bei 450 bis 460° 3 Proc., während die Fehlerquellen eine Unsicherheit von höchstens 0,7 Proc. bedingten. Beim Füllen mit chemisch reinem Stickstoff und Sauerstoff wurden keine Unregelmäfsigkeiten beobachtet. Die Erscheinungen liefsen sich durch eine progressive Dissociation eines in der Atmosphäre enthaltenen Gases erklären, welche bisher nicht bemerkt worden ist, weil in jenem Temperaturgebiet meist bei erhöhtem Druck gearbeitet wurde. Eine Notiz von Holborn und Wien (1892), dafs Luftthermometer mit frischer Fällung Abnormitäten zeigen, läfst sich durch die Beobachtung des Verfassers interpretiren. Atmosphärischer, kohlensäurefreier Stickstoff zeigte dasselbe Verhalten wie Luft. Die einfachste Erklärung ist die Annahme, dafs der Stickstoff in der Luft in zwei allotropen Modificationen vorhanden ist. Nach der Stellung des Stickstoffs im periodischen System ist eine Allotropie des Stickstoffs zu erwarten. Der höher molekulare Stickstoff müfste in Wasser leichter löslich sein, denn eine nach starkem Regen entnommene Luftprobe zeigte normales Verhalten. Luft, welche durch Auskochen von lufthaltigem Wasser erhalten war, zeigte eine etwas stärkere Abweichung vom Gay-Lussac'schen Gesetz, als gewöhnliche Luft. Verfasser versuchte, die Luft mittelst Diffusion durch ein poröses Thonrohr bei 400 bis 500° an dem dissociirbaren Stickstoff anzureichern, doch ohne wesentlichen Erfolg. *W. A. R.*

C. Dieterici. Kinetische Theorie der Flüssigkeiten [2]). — Verfasser sucht die neueren Theorien der Lösungen und die An-

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 26, 113—131. — [2]) Ann. Phys. [N. F.] 66, 826—858.

schauungen, die der kinetischen Gastheorie zu Grunde liegen, mit einander zu verquicken. Er nimmt nach **Stefan** zwischen der homogenen Flüssigkeit und dem homogenen Dampf zwei inhomogene Schichten von der Dicke des doppelten Wirkungsradius der Molekularkräfte an. Die inhomogene, cohärente Flüssigkeitsschicht können nur solche Molekeln passiren, deren Geschwindigkeit (c) einen gewissen Schwellenwerth s übersteigt. Das Molekulargewicht von Dampf und Flüssigkeit soll dasselbe (m) sein. Die Geschwindigkeit der mittleren lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung ist in Flüssigkeit und Dampf die nämliche ($c_i = c_a$). Nimmt man die Molekeln als punktförmig an, so kommt man zu einer einfachen Beziehung zwischen der (bekannten) inneren Verdampfungswärme, der Kraft, die zum Durchbrechen jener inhomogenen Schicht nöthig ist, ($^1/_2 m s^2$) und den specifischen Volumen von Dampf und Flüssigkeit (v_a und v_i), die aber mit der Erfahrung nicht übereinstimmt, auch nicht, wenn man die Schwingungsvolumina von Dampf und Flüssigkeit (b) in die Betrachtung hineinzieht. Vielmehr mufs man aufserdem noch die Zusammenstöfse in der inhomogenen Schicht berücksichtigen. Man erhält dann: Innere Verdampfungswärme gleich

$$R\vartheta \ln \frac{\frac{a}{v_i^2} + p}{\frac{a}{v_a^2} + p} + \left(\frac{a}{v_i^2} - \frac{a}{v_a^2}\right) b.$$

b sollte constant bleiben, ändert sich aber etwas mit der Temperatur, nimmt für das Wasser z. B. zwischen 0° und 200° von 0,845 ccm auf 0,790 ab. Für 0° berechnet sich der Cohäsionsdruck zu 7600 Atm. Für Lösungen, in denen der gelöste Stoff nicht mit dem Wasser flüchtig ist, müfste man annehmen, dafs die inhomogene Schicht semipermeabel ist, dafs aber sämmtliche Molekeln — gelöstes und Lösungsmittel — an der Wärmebewegung mit der gleichen mittleren lebendigen Kraft theilnehmen. Für verdünnte Lösungen ist die reversible Verdünnungswärme oder, wenn die mechanisch gemessene Verdünnungswärme Null ist, die osmotische Arbeit die Differenz zweier Cohäsionsarbeiten. Die osmotische Arbeit ist der Zahl der gelösten Molekeln proportional, wenn äquimolekulare Mengen Lösungsmittel und Lösung das gleiche Covolumen haben. Letzteres ist aber wohl kaum der Fall. Verfasser berechnet aus den von ihm bestimmten Dampfdrucken von Rohrzuckerlösungen bei 0°, deren Verdünnungswärmen vernachlässigt werden können, die Covolumina, die mit

steigender Concentration abnehmen; das Gleiche gilt für Schwefelsäurelösungen. Ganz concentrirte Schwefelsäurelösungen zeigen ein abnormes Verhalten. Würde man 3-normale Schwefelsäure mittelst einer semipermeabeln Wand von einer noch concentrirteren trennen, so würde das Wasser von dieser zur verdünnteren gehen. Es folgen Speculationen über die Covolumina und Schwingungsvolumina von Wasser und gelöster Substanz. Das Schwingungsvolumen des Wassers ändert sich offenbar durch Hinzubringen fremder Molekeln. *W. A. R.*

Georg W. A. Kahlbaum. Studien über Dampfspannkraftsmessungen. II[1]. — Zusammenfassung einer Reihe von Doctordissertationen und von Monographien. Versuche sind in Gemeinschaft mit Schülern ausgeführt. a) Verfasser vertheidigt seine Beobachtungsmethoden und stützt sie durch besondere Versuche. Um zu beweisen, dafs das Manometer stets den jeweiligen constanten Siededruck angiebt, schmilzt er einen Destillationskolben auf ein Barometer auf. Da die Kuppe bei einem Siedeversuch ganz ruhig bleibt, folgt, dafs bei der angewandten Methode die Dampfentwickelung beim Kochen keinerlei erhöhten oder schwankenden Druck erzeugt. Zwei im gleichen Intervall nach verschiedenen Methoden (unterbrochenes und continuirliches Sieden) angestellte Versuchsreihen geben übereinstimmende Zahlen. Die aus verschiedenen, unabhängigen Beobachtungen von verschiedenen Beobachtern abgeleiteten Siedecurven fallen fast vollständig zusammen. Ein Vergleich der von Regnault statisch bestimmten Dampfdrucke des Wassers mit den vom Verfasser dynamisch gefundenen Daten für Benzol und Toluol führt zu ganz regelmäfsig steigenden Differenzen. b) Die Daten für einige aliphatische Säuren werden auf ein gröfseres Temperaturintervall (bis 760 mm) ausgedehnt. Für sechs Substanzen wird direct beobachtet, für sechs andere werden die Daten aus dem Dühring'schen Gesetz unter Zugrundelegung der Zahlen für 15 und 760 mm und der Versuchsreihe mit Propionsäure berechnet. Nimmt man Wasser als Vergleichssubstanz, so werden die Differenzen — aufser bei n-Valeriansäure — ganz erheblich gröfser. Die Reihen verschiedener Beobachter weichen meist deutlich von einander ab. Die Dühring'sche Interpolationsformel reicht innerhalb der Fehlergrenzen aus. Verfasser giebt schliefslich die Mittelwerthe aller Forscher an. Die Curven der Ameisen- und Essigsäure und der

[1] Zeitschr. physik. Chem. 26, 577—658; Erster Abschnitt s. JB. f. 1894, S. 26.

Pelargon- und Caprinsäure laufen einander parallel; die der Essig- und Propionsäure gehen mit sinkendem Druck aus einander; bei den Curven aller anderen Säuren findet das Gegentheil statt. Irgend eine Gesetzmäfsigkeit ist nicht zu erkennen. c) In einer Reihe von Benzolderivaten durchschneiden sich fünf von neun Curven; bisher waren die Curven von Anilin und Aethylalkohol die einzigen bekannten Fälle. d) Die Curven von Anilin und drei seiner Substitutionsproducte schneiden sich in dem untersuchten Intervall nicht, doch nähern sich die Curven des Anilins und Dimethylanilins bei sinkendem, die des Di- und Monomethylderivates bei steigendem und die des Monomethyl- und Monoäthylanilins wieder bei sinkendem Druck. e) Verfasser prüft eine von H. Schröder[1]) aufgestellte Regel nach, der zu Folge die Gruppen $-CO-CH_3$, $-CO_2CH_3$ und $-COCl$ den gleichen Einflufs auf den Siedepunkt haben sollten. Verfasser wählt die Benzolderivate und findet, dafs die Regelmäfsigkeit keineswegs für den ganzen Verlauf der Siedecurven gilt: bei tiefem Druck nähert sich die Curve des Esters der des Ketons, bei hohem Druck der des Chloranhydrids. f) und g) Liegen die Siedepunkte von Stellungsisomeren nahe bei einander, so verlaufen die Siedecurven parallel (o-, m-, p-Kresol und die Toluidine); im anderen Falle gilt das Volta-Dalton'sche Gesetz nicht (o- und p-Dimethyltoluidin, o- und p-Nitrotoluol; o- und m-Chloranilin, sowie von anderen Isomeren Trimethylen- und Propylenbromid). h) Verfasser zieht die theoretischen Consequenzen aus seinem Versuchsmaterial. Die Volta-Dalton'sche Regel hält, wenn man die Versuche auf ein grofses Intervall ausdehnt, selten Stich; auch die an den Halogenderivaten beobachteten Regelmäfsigkeiten scheinen nicht für die ganzen Siedecurven zu gelten. Nur *ein* Gesetz scheint allgemein gültig zu sein, dafs die normalen Verbindungen höher als die Isokörper sieden. Die Regel, dafs gleichen Differenzen der chemischen Zusammensetzung eine gleiche oder stets sich in gleicher Weise ändernde Differenz der Siedepunkte entspricht, gilt nur für einen bestimmten Druck, nicht für das ganze Druckgebiet. Aus dem Vergleich der vollständigen Siedepunktscurven ergiebt sich, dafs die Curven der aliphatischen Substanzen wesentlich flacher verlaufen, als die der aromatischen; Parallelität zwischen aromatischen und aliphatischen Curven kommt also nur in einzelnen Grenzfällen vor. Die Curve für Aethylalkohol ist noch flacher als die für Wasser; auch unter den aliphatischen Curven sind — ab-

[1]) JB. f. 1883, S. 131; Ber. 16, 1312.

gesehen von Benzol und Toluol — diejenigen von OH-Körpern am flachsten. Nur für solche Substanzen laufen die Curven parallel, deren Siedepunkte nahe bei einander liegen. Bei dem complexen Charakter der Siedecurven ist es wenig wahrscheinlich, dafs Beibringung weiteren Materials Zahlenwerthe auffinden läfst, die den Unterschied in der chemischen Zusammensetzung genau ausdrücken. i) Zum Schlufs studirt Verfasser die Analogie, die zahlreiche Substanzen in der Dispersion und der Abnahme des Siedepunktes mit dem Druck zeigen. Er stellt reichliches Material zusammen und vergleicht die Molekulardispersion für die Linien H_α und H_γ mit der Siedepunktsabnahme von 760 bis 50 und 760 bis 10 mm Druck. Die Fälle, wo der wachsenden Abnahme eine gröfsere Molekulardispersion entspricht, sind sehr zahlreich; doch läfst sich keine directe Gesetzmäfsigkeit auffinden, vielleicht weil die in Betracht gezogenen Druckintervalle und Verschiedenheiten der Wellenlängen noch zu klein sind. *W. A. R.*

E. F. Thayer. Siedepunktscurve für Benzol und Alkohol [1]. — Da wenig Flüssigkeitspaare mit einem maximalen oder minimalen Siedepunkt bekannt sind, studirt Verfasser das System Alkohol—Benzol bei etwa 735 mm Druck. Eine Lösung mit 66,5 Proc. Benzol hat den niedrigsten Siedepunkt 66,7°. Es werden in einem einfachen Siedeapparate zwei Versuchsreihen angestellt, in denen von gewogenen Mengen der reinen Componenten ausgegangen wird und die Mischungen durch Einwägen wachsender Mengen hergestellt werden. Der erste Zusatz von Alkohol zu Benzol erniedrigt den Siedepunkt stark (5 Proc. um etwa 10°); dann folgt ein sehr flaches Minimum und ein langsames, regelmäfsiges Ansteigen zu dem Siedepunkt des reinen Alkohols. *W. A. R.*

N. M. Rodsewitsch. Die Spannung gesättigter Dämpfe verschiedener Stoffe und die latente Verdampfungswärme [2]. — Auf Grund mehrerer Daten stellt Verfasser den Satz auf, dafs „bei gegebener Dampfspannung das Verhältnifs der absoluten Temperatur der gesättigten Dämpfe zu der absoluten Siedetemperatur beim Atmosphärendruck für alle Stoffe, die ohne Zersetzung sieden, eine fast constante Gröfse ist“. Die absoluten Temperaturen, bei denen zwei Stoffe die gleiche Dampfspannung haben, sollen *correspondirende* genannt werden, das obige Verhältnifs — *Spannungsmodul*. Nach dieser Regel kann also, wenn die Dampfspannungen eines Grundstoffes bei verschiedenen Temperaturen

---

[1]) J. physic. Chem. 2, 382—387. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. (Phys. Abth.) 30, 183—194.

bekannt sind, aus der Siedetemperatur eines Stoffes t die Spannung seiner gesättigten Dämpfe p bei der Temperatur T berechnet werden. Dafür stellt Verfasser folgende empirische Formel auf:

$$Log\, p_{\text{Atm.}} = \left[n + \frac{m}{t}(T - t)\right] Log \frac{T}{t} \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \quad 1)$$

Die Gröfsen n und m haben für verschiedene Stoffe sehr nahe liegende Werthe. Nimmt man deren Mittelwerthe, so erhält die Formel die Gestalt:

$$Log\, p_{\text{Atm.}} = \left[10{,}68 + \frac{4}{t}(T - t)\right] Log \frac{T}{t}.$$

Diese Formel zeigt zwischen $p = 500$ mm und $= 2000$ mm gute Uebereinstimmung mit der Erfahrung. Ist T nahe gleich t, so verwandelt sich die Formel 1) in $Log\, p = n\, Log\, \frac{T}{t}$ oder, differenzirt: $dp/dT = n.p/t$. Vereinigt man diese mit der Formel van 't Hoff's, $\frac{dp}{dT} = \frac{Kmp}{2T^2}$, wo K die latente Verdampfungswärme m — das Molekulargewicht, so folgt $Km = 2nt$ oder die latente Verdampfangswärme eines Grammmoleküls eines Stoffes in kleinen Calorien ist gleich dem doppelten Product des Index n des Spannungsmoduls, multiplicirt mit der Siedetemperatur beim Atmosphärendruck. Die angeführte Tabelle zeigt eine gute Uebereinstimmung der gefundenen und berechneten Resultate für 32 Stoffe, wobei $n = 10{,}68$ gesetzt ist. Bei den meisten Stoffen stimmen die Zahlen innerhalb 2 Proc., für die anderen übersteigt der Fehler nicht 10 Proc. — Für die kritischen Temperaturen sind die Moduln $\frac{T}{t}$ fast constant, so dafs sich der Satz aufstellen läfst, dafs die kritische Temperatur in absoluten Graden wenigstens $1{,}40\,t$ und höchstens $1{,}66\,t$ beträgt, wo t die Siedetemperatur beim Atmosphärendruck ist. Alle diese Ableitungen ergeben, dafs die Siedetemperatur beim Atmosphärendruck, als unabhängige Variable betrachtet, viele Aufschlüsse über physico-chemische Beziehungen zu gewinnen gestattet. *Tit.*

M. W. Louguinine. Untersuchung über die latenten Verdampfungswärmen einiger Flüssigkeiten. II. Abhandlung. Experimentaldaten und Schlufsfolgerungen [1]. — Verfasser bestimmt von zahlreichen, sorgfältig gereinigten organischen Flüssigkeiten die mittlere specifische Wärme zwischen ihrem Siedepunkt und der

[1]) Ann. chim. phys. [7] 13, 289—377; Theil I s. JB. f. 1896, S. 73—74.

Substanz	T_{760}	Aenderung pro mm	Specifische Wärme	Temperaturgrenzen	S	$\frac{MS}{T}$
Aethylalkohol	78,20°	0,036°	0,6431	20 bis 77°	201,47	26,39
n-Propylalkohol	96,07	0,037	0,6787	22 „ 90	160,97	26,09
i-Propylalkohol	82,04	0,035	0,7064	21 „ 80	157,82	26,50
n-Butylalkohol	117,02	0,039	0,6888	21 „ 115	137,87	26,16
i-Butylalkohol	107,53	0,036	0,7159	21 „ 109	134,34	26,12
Gährungsamylalkohol . .	130,11	0,040	0,6955	21 „ 130	115,91	25,30
Amylenhydrat	101,81	0,039	0,7508	20 „ 100	106,08	24,91
Activer Amylalkohol [1]) .	[129,0]	—	0,7115	21 „ 130	113,66	24,88
Allylamylalkohol	96,69	0,037	0,6655	21 „ 96	163,29	25,63
Glycolamylalkohol . . .	197,37	0,048	0,6621	22 „ 188	194,49	25,64
Benzylamylalkohol . . .	205,35	056	0,5402	22 „ 200	101,44	22,90
						25,72
Methyläthylaceton . . .	78,68	0,056	0,5493	20 „ 78	103,77	21,25
Diäthylaceton	101,08	0,046	0,5572	20 „ 99	90,90	20,90
Methyl-i-propylaceton . .	92,40	0,046	0,5251	20 „ 92	89,87	21,15
Methylbutylaceton . . .	127,37	0,049	0,5528	21 „ 127	82,35	20,57
Dipropylaceton	143,52	0,048	0,5520	21 „ 140	75,73	20,73
Methylhexylaceton . . .	172,92	0,052	0,5523	21 „ 168	74,17	21,29
Mesitylenoxyd	128,39	0,048	0,5513	21 „ 121	85,74	20,93
Benzaldehyd	178,9	0,055	0,4281	22 „ 172	89,23	20,93
						20,84
Diäthyloxalat	185,19	0,051	0,4752	24 „ 185	68,77	21,91
Diäthylcarbonat	125,74	0,048	0,4745	20 „ 123	73,07	21,62
Dimethylcarbonat	89,70	0,043	0,4521	20 „ 88	88,26	21,85
Acetal	102,91	0,046	0,5200	19 „ 99	66,20	20,78
						21,79
Octan	125,30	0,048	0,5782	21 „ 123	70,84	20,28
Decan	159,86	0,046	0,5899	22 „ 154	60,06	19,70
Benzol (Regnault) . . .	80,20	0,043	0,4349	19 „ 77	92,97	20,53

[1]) $[\alpha]_D = 4°$.

Zimmertemperatur, den Siedepunkt bei 760 mm Druck, die Veränderlichkeit des Siedepunktes mit dem Druck und die latente Verdampfungswärme (S). Den Wärmeverlust beim Hineinbringen der Flüssigkeiten in das Calorimeter sucht er durch eine automatische Uebertragung möglichst klein zu machen. Er hält seine — gröfseren — Zahlen aus dem Grunde für zuverlässiger, als die früher von v. Reifs u. A. bestimmten. Er berechnet die Trouton'sche Constante $\frac{MS}{T}$. (Siehe Tabelle auf voriger Seite).

Bei den Alkoholen ändert ein kleiner Wassergehalt die latente Verdampfungswärme sehr stark. Die Verdampfungswärmen der normalen Alkohole scheinen gröfser zu sein als die der secundären. Diejenigen Körper, für welche $\frac{MS}{T}$ zu grofs ist, die Alkohole, Ameisen- und Essigsäure, associiren nach Ramsay und Shields, Guye u. A.; je gröfser das Molekül ist, desto kleiner ist die Complexität und zugleich $\frac{MS}{T}$ (Benzylalkohol!). Die Troutonsche Constante ändert sich etwas von Gruppe zu Gruppe und ein wenig sogar von Substanz zu Substanz; doch kann man die Formel ohne grofse Fehler zum Berechnen der Verdampfungswärmen benutzen; die Unsicherheit ist etwa 3 Proc. Schliefslich berechnet der Verfasser für eine Reihe der untersuchten Substanzen die Verbrennungswärmen für den Dampfzustand. Die Differenz zwischen den Verbrennungswärmen der Flüssigkeit und des Dampfes beträgt in fast allen Fällen 2 bis 3 Proc. *W. A. R.*

J. A. Groshans. Chemische Studien[1]. — Zwischen den Siedepunkten (T in absoluter Temperatur), dem Molekulargewicht und der Atomsumme ($B = p + q + r$) besteht folgende Beziehung: $T\frac{A}{B} = const.$ Die Constante ist nur für eine gewisse Reihe die gleiche; in homologen Reihen steigt der Werth der Constante mit einer gewissen wiederkehrenden Regelmäfsigkeit und läfst sich auf den Werth $27{,}801\sqrt{xsd}$ zurückführen, worin xsd den Werth ganzer Zahlen oder einfacher Brüche besitzt. Unter Benutzung dieses Ausdruckes wird die oben erwähnte Gleichung umgeformt und daraus der allgemeine Schlufs gezogen, dafs für Körper, welche gleiches xsd besitzen, bei ihren Siedepunkten das Volumen von B Grammen und ihre Expansion gleich grofs ist. Unter Be-

[1]) Maandbl. Natuurw. 22, 47—58; Ref. Chem. Centr. 69, II, 322—324.

nutzung der Gleichung von Trouton über die latente Wärme gelangt Verfasser zu dem Schlufs, dafs jede Calorie, welche zur Verdampfung eines chemischen Körpers verbraucht wird, 3,8687 ccm Dampf erzeugt. *Op.*

J. Traube. Ueber die Verdampfungswärme einiger Elemente und ihr Molekulargewicht im flüssigen Zustande[1]. — Aus der Clausius'schen Gleichung für die *Verdampfungswärme* erhält man durch Integration der Formel von Trouton $m\varrho = 20,63\,T$, wo ϱ die Verdampfungswärme bei der normalen Temperatur T, m das Molekulargewicht im flüssigen Zustande bedeutet. Die Bedingung hierbei ist aber die Constanz des Molekulargewichtes beim Uebergange vom gasförmigen in den flüssigen Zustand. Aendert sich das Molekulargewicht, so ist, wie dies früher[2] von Traube gezeigt wurde, $m\varrho >$ oder $< 20,63\,T$, je nach dem Grade des Zerfalls, welchen die associirten Molekeln der Flüssigkeit bei dem Uebergange in den Gaszustand erleiden. Eine Berechnung der Formel für eine Anzahl von Elementen ergiebt das Resultat, dafs für *Brom*, *Jod*, *Zink*, *Cadmium*, *Quecksilber* und *Wismuth* der Quotient $m\varrho/T$ nahezu den Werth 20,63 besitzt. Diese Elemente haben daher im gasförmigen und flüssigen Zustande dasselbe Molekulargewicht. Die Metalle Zink, Cadmium, Quecksilber und wahrscheinlich auch Wismuth sind einatomig, die Metalloide Brom und Jod zweiatomig. Bemerkenswerth ist das Verhalten des *Schwefels*. Setzt man das Molekulargewicht des gasförmigen Schwefels $= s_2$, so wird die Verdampfungswärme nach Clausius $=$ 339,9 cal., ein Werth, welcher dem experimentell gefundenen $\varrho = 362,0$ für $t = 396^0$ sehr nahe kommt, ja mit demselben bei Reduction auf gleiche Siedetemperatur fast zusammenfallen dürfte. Bekanntlich entspricht die Dampfdichte des Schwefels bei höheren Temperaturen der Formel S_2, während dieselbe bei niederen Temperaturen fast stetig zunimmt, ohne constant zu werden. Biltz nimmt dementsprechend an, dafs dem gasförmigen Schwefel nur die Formel S_2 zukomme. Die gröfseren Dichten in der Nähe des Siedepunktes führt Biltz darauf zurück, dafs der Schwefel noch nicht ganz in den vollkommenen Gaszustand übergegangen ist. Mit dieser Ansicht würde übereinstimmen, dafs die Trouton'sche Formel hier nicht gilt, der Quotient beträgt 30,2 statt 20,63. Für den flüssigen Schwefel nimmt man im Allgemeinen ein wesentlich gröfseres Molekulargewicht als S_2 an, es findet daher bei der Verdampfung eine

[1] Ber. 31, 1562—1565. — [2] Ber. 30, 269; JB. f. 1897, S. 30.

Dissociation associirter Moleküle statt, welche die Ungültigkeit der Trouton'schen Formel erklären würde. *R.*

Sydney Young. Untersuchung der thermischen Eigenschaften von Flüssigkeiten und Gasen[1]). — Die van der Waals'sche Gleichung verliert ihre Gültigkeit bei hohen Graden der Compression, doch ist, wie van der Waals selbst angegeben hat, unter vergleichbaren äufseren Umständen das Verhältnifs D/D_1 der theoretischen zu der wirklich gefundenen Dichte für alle Substanzen dasselbe. Auf Grund der von O. E. Meyer angenommenen Gröfse des Werthes für b würde der Quotient der kritischen zur theoretischen Dichte sich zu 3,77 ergeben. Young stellt nun die praktisch gefundenen Werthe des Quotienten zusammen. Dieselben betragen für Benzol, dessen Halogenverbindungen, Aether, Chlorkohlenstoff, Zinnchlorür und einige Kohlenwasserstoffe thatsächlich 3,77. Für die Ester sind sie etwas gröfser (3,87 bis 3,95), für Methylalkohol 4,02 bis 4,52, für Essigsäure 5,00, was wohl durch eine partielle Polymerisation dieser Stoffe seine Erklärung findet. *R.*

W. Vaubel. Ueber die Molekularassociation flüssiger Körper[2]). — Verfasser stellt die bisher bekannten Methoden zur Bestimmung der Association zusammen und fügt eine neue hinzu. Aus der Differenz der Bildungswärmen von Oxyd und Oxydul berechnet Verfasser die Dissociationswärme von zweiatomigem Kupfer und Quecksilber. Für J_2 und N_2O_4 sind die Dissociationswärmen ebenfalls bekannt. Verfasser findet, dafs dieselbe in allen vier Fällen = Atomgewicht (bezw. einfaches Formelgewicht) $\times$ 1,122 Cal. ist, und macht diese Annahme für alle Dissociationswärmen. Er zieht von der direct bestimmten oder aus der Trouton'schen Regel berechneten Verdampfungswärme den Betrag für die äufsere Arbeit ab und dividirt den Rest durch die nach obigem Schema berechnete Dissociationswärme. Der Quotient giebt die Anzahl Atome oder Moleküle an, die beim Uebergang in den Dampfzustand getrennt werden müssen. Auf feste Körper ist die Methode bislang nicht anwendbar. Die Trouton'sche Regel mufs nach der Meinung des Verfassers modificirt werden. Besteht das Gasmolekül aus a gleichen Atomen, so mufs die Constante (0,17) mit $1 + 0{,}1\,a^2$ multiplicirt werden; doch verwendet Verfasser noch durchweg dieselbe Constante (0,225). Verfasser findet die Molekülzahl der Flüssigkeit am Siedepunkt für

---

[1]) Chem. News 78, 200—201. — [2]) J. pr. Chem. [2] 57, 337—356.

H_2	zu 4,7	Zn	zu 4,35	N_2O_4	zu 1,77
O_2	„ 2,43	Mg	„ 11,45	HNO_3	„ 1,93
N_2	„ 2,52	Pb	„ 2,52	H_2SO_4	„ 2,31
Cl_2	„ 2,62	Sn	„ 3,68	$SnCl_4$	„ 1,29
Br_2	„ 2,37	Bi	„ 2,73	CH_3OH	„ 3,28
J_2	„ 2,19	H_2O	„ 5,4	C_2H_5OH	„ 2,74
S_8	„ 11,18	NH_3	„ 1,02	CH_3CO_2H	„ 2,3
P_4	„ 4,38	SO_2	„ 1,78	C_6H_6	„ 1,76
As_4	„ 4,48	CO_2	„ 1,48	$CHCl_3$	„ 1,47
Sb_4	„ 4,65	CS_2	„ 1,70	u. s. w.	
Hg	„ 1,50	HCN	„ 2,74		
Na	„ 9,96	N_2O	„ 1,88		

Er discutirt die Zahlen ausführlich und vergleicht sie mit den Resultaten von Ramsay und seinen Mitarbeitern, sowie mit den aus Dampfdichtebestimmungen und aus Molekulargewichtsbestimmungen in Lösungen sich ergebenden Werthen. Im Ganzen giebt die Methode des Verfassers ganz ähnliche Werthe wie jene älteren. *W. A. R.*

Clarence L. Speyers. Molekulargewichte von Flüssigkeiten[1]. — Hat in einer Lösung, die n_1 Mol. gelöste Substanz und n_2 Mol. Lösungsmittel enthält, letzteres den Dampfdruck p' und das reine Lösungsmittel den Dampfdruck p, so ist

$$\frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{p - p'}{p}.$$

Die Gleichung ist auf beide Componenten anwendbar. Verfasser berechnet mit ihrer Hülfe die Molekulargewichte von organischen Flüssigkeiten aus den von Raoult[2] und Linebarger[3] bestimmten Partialdrucken in binären Gemischen; er wendet die Gleichung aber auf Lösungen an, in denen nur 10 Proc. der vorhandenen Molekeln dem „Lösungsmittel" angehören. Aendert sich der Partialdruck des einen Componenten proportional seiner Molekularconcentration, so hat der andere Component ein constantes, normales Molekulargewicht (C_6H_6, C_6H_5Cl, C_6H_5Br, $C_6H_5CH_3$, CCl_4 Linebarger). Nitrobenzol ist in Kohlenstofftetrachlorid stark associirt, entgegen Ramsay's Ansicht, der normale Moleküle annimmt. Verfasser hält seine Methode für sicherer, weil theoretisch begründet, als die empirische Ramsay's. Einige Versuchsreihen von Linebarger ($CHCl_3 + C_6H_5$ bezw. $C_6H_5CH_3$, $CCl_4 + C_6H_6$) sind wegen methodischer Fehler unsicher; einige

[1] J. physic. Chem. 2, 347—361, 362—363. — [2] JB. f. 1888, S. 196. — [3] JB. f. 1895, S. 126—130.

von Raoult mit Aether sind zu unvollständig, um sichere Resultate zu geben. Essigsäure ist in Benzol und Toluol stark associirt (Linebarger). Bei 90 Molen Essigsäure auf 10 Molen „Lösungsmittel“ ergiebt sich ein Molekulargewicht, das mehr als viermal so grofs wie das Formelgewicht ist. Schliefslich wird die Form der Dampfdruckcurve discutirt für den Fall, dafs der eine Component der binären Mischung associirt ist oder dissociirt, oder dafs beides Hand in Hand geht. Es sind nicht für alle möglichen Fälle Beispiele bekannt. In der zweiten Arbeit werden die Dampfdruckcurven von solchen binären Systemen discutirt, deren Componenten nur partiell mischbar sind. So lange zwei Phasen neben einander auftreten, ändern sich die Partialdrucke und der Totaldruck nicht, der Partialdruck *A* ist also bei Zusatz von mehr *B* gröfser, als wenn keine neue Phase aufgetreten wäre. Daraus schliefst der Verfasser, dafs *B* in der zweiten Phase ein gröfseres Molekulargewicht hat, als in der ersten Phase; dasselbe gilt für den anderen Componenten. Schichtenbildung zeigt also stets Bildung von complexen Molekeln an! *W. A. R.*

R. A. Lehfeldt. Die Eigenschaften von Flüssigkeitsgemischen. Theil II[1]). — Die von Linebarger[2]) angegebene Regel, dafs bei nicht associirenden Substanzen der Partialdruck jeder Componente dem molekularen Procentgehalt in der Flüssigkeit proportional ist, gilt nicht streng. Die von Linebarger benutzte Versuchsmethode ist ungenau. Verfasser arbeitet nach seiner alten Methode; er mifst den totalen Dampfdruck der Mischung dynamisch durch Destillation bei 50° bei schwach steigender und fallender Temperatur und bestimmt die Zusammensetzung des Gemisches vorher und nachher mit dem Pulfrich'schen Totalreflectometer. In einer zweiten Versuchsreihe werden bei derselben Temperatur drei Proben des Destillates aufgefangen, aus deren Analyse sich die Partialdrucke der Componenten berechnen. Der Fehler der Bestimmung ist wenig gröfser als $^1/_{1000}$. Verfasser mischt das nicht associirende Benzol und Toluol mit Kohlenstofftetrachlorid und dem associirenden Aethylalkohol. Ein von Regnault untersuchtes Gemenge von Alkohol und Benzol hat einen Dampfdruck, der gut in die von Verfasser gezeichnete Curve pafst. $\frac{\partial (log\, p_{50^0})}{\partial t}$ ändert sich von Substanz zu Substanz, da 50° in jedem Fall ein anderer Bruchtheil der kritischen Temperatur

[1]) Phil. Mag. 46, 42—59; Chem. News 77, 128; Theil I s. JB. f. 1895, S. 130—131. — [2]) JB. f. 1895, S. 128—130.

ist. Für Alkohol hat der Ausdruck den gröfsten Werth, obwohl seine kritische Temperatur am niedrigsten liegt, eine Anomalität, die sich aus der Association erklärt. Für die Gemische läfst sich $\frac{\partial (log\, p_{50^0})}{\partial t}$ linear interpoliren. Stellt man den totalen Dampfdruck der Gemische als Function ihrer Zusammensetzung graphisch dar, so ergeben sich für die normalen Gemische ziemlich gerade Linien, für die alkoholhaltigen aber stark gekrümmte Curven mit einem flachen Maximum; ebenso sind die Partialdrucke der Componenten in den normalen Gemengen fast lineare Functionen der Zusammensetzung der flüssigen Phase. Die früher aufgestellte Gleichung $log\, t = k + r\, log\, q$, wo k und r Constanten sind, q das Verhältnifs der Mengen der Componenten in der flüssigen, t das in der dampfförmigen Phase bedeutet, stellen hier die Beobachtungen gut dar. Theoretische Bedeutung hat die Gleichung nicht, da sie für die reinen Componenten versagt (Margules). Für die alkoholhaltigen Gemenge läfst sich keine Gleichung aufstellen. Die theoretische Forderung, dafs für den maximalen Dampfdruck die Zusammensetzung von Flüssigkeit und Dampf identisch werden, ist innerhalb der Versuchsfehler erfüllt. Die Formel von Margules stellt bis auf einen Fall (Alkohol-Benzol), wo sie bei geringen Procentgehalten an A und B versagt, die Beobachtungen befriedigend dar. Die von Linebarger angegebene Methode, den Associationsgrad einer reinen Substanz aus ihren Partialdrucken in Gemischen mit normalen Substanzen abzuleiten, ist nicht begründet. Verfasser erhält nach der Methode aus den Partialdrucken von Alkohol-Benzolgemischen Werthe für den Associationsgrad des Alkohols, welche mit steigendem Alkoholgehalt sinken, aus Alkohol-Toluolgemischen aber steigende Werthe. *W. A. R.*

R. A. Lehfeldt. Die Eigenschaften von flüssigen Gemischen [1]). — Verfasser untersucht den Zusammenhang zwischen dem Dampfdruck und der Zusammensetzung bei Gemengen von Flüssigkeiten, welche nur partiell mischbar sind, wie Phenol und Wasser, die sich nur oberhalb 68° in jedem Verhältnifs mischen. Nicht associirende organische Flüssigkeiten zeigen keine partielle Mischbarkeit. Oberhalb und bei 68° geben Phenol und Wasser ganz ähnliche Curven, wie die vollständig mischbaren Alkohol und Toluol, nur ist das Maximum noch flacher. 60 bis 70 Proc. Phenol ändern den Dampfdruck kaum merklich. Unterhalb der kritischen Lösungstemperatur sind die Verhältnisse ähnlich. Bei tieferen

[1]) Chem. News 78. 276.

Temperaturen ist der totale Dampfdruck einer gesättigten Mischung etwa gleich der Summe der für die beiden gesättigten Lösungen aus dem Dampfdruckserniedrigungsgesetz berechneten Partialdrucke. Phenol schmilzt bei 1,5° C. unter Wasser und bildet ein bei — 1,0° schmelzendes Kryohydrat, das 4,83 Proc. Phenol enthält.
W. A. R.

C. M. Guldberg. Das Molekularvolumen[1]). — Verfasser macht im Anschlufs an eine frühere Arbeit[2]) darauf aufmerksam, dafs beim absoluten Nullpunkt sämmtliche Körper sich in übereinstimmenden Zuständen befinden, indem hier Druck und Temperatur = 0 sind. Um das Volumen beim absoluten Nullpunkt zu ermitteln, kann man entweder die Volumina bei demselben Druck, aber verschiedener Temperatur oder die Volumina bei constanter Temperatur, aber stetig wachsendem Druck benutzen. Verfasser weist nach, dafs man durch Extrapolation aus diesen Werthen sich demselben Grenzwerth nähert, der das kleinste Volumen darstellt, das der Körper überhaupt einnehmen kann. Dies Volumen ist sowohl von Temperatur als Druck in dem Sinne abhängig, dafs man, bei gegebener Temperatur, durch starken Druck dem Grenzwerth beliebig nahe kommen kann und andererseits, bei gegebenem Druck, durch starke Abkühlung sich demselben Grenzwerth nähert. Verfasser giebt zur Berechnung dieses Grenzwerthes zwei Annäherungsformeln. Die eine,

$$\frac{v^0}{v} = \frac{T'/T - v'/v}{T'/T - 1},$$

gilt für constanten Druck und giebt etwas zu niedrige Werthe, die andere,

$$\frac{v^0}{v} = \frac{p/p' - v'/v}{p/p' - 1},$$

gilt für constante Temperatur und liefert zu hohe Werthe. Die Werthe, die nach diesen beiden Gleichungen ermittelt werden, stimmen gut mit den durch graphische Extrapolation gefundenen überein. Die Volumina beim absoluten Nullpunkt berechnet Verfasser dann noch auf Grund einer von ihm früher aufgestellten Formel für die Ausdehnung der Flüssigkeiten, sowie nach einer von De Heen gegebenen Formel. Die so erhaltenen Werthe liegen ebenfalls zwischen den ermittelten Grenzwerthen. Verfasser findet für das Verhältnifs zwischen den Volumina bei der kritischen Temperatur und beim absoluten Nullpunkt den Werth 3,75.

---

[1]) Festschrift der Universität Christiania; Ref. Zeitschr. anorg. Chem. 18, 87—88. — [2]) JB. f. 1895, S. 69.

Eine allgemeine Gesetzmäfsigkeit läfst sich aus der Berechnung der Molekularvolumina nicht ziehen. *Op.*

Phil. Alb. Guye und L. Friderich. Ueber die Messung von Viscositätscoëfficienten [1]. — Die Verfasser finden, dafs der einfache Ostwald'sche Durchflufsapparat dieselben Zahlenwerthe finden läfst, wie der complicirte Ausflufsapparat von Thorpe und Rodger [2]. Sie aichen ihren Apparat mit reinem Benzol, dessen Coëfficienten von den beiden englischen Forschern bei mehreren Temperaturen bestimmt ist, und finden sehr constante Werthe. Aufserdem untersuchen sie

		η	η (Th. u. R.)
$C_2H_4Br_2$	18,9°	0,0166	0,0166
CS_2	18,5°	0,00375	0,00374
$CHCl_3$	18,5°	0,00577	0,0577
C_5H_{12}	18,3°	0,00236	0,00237
C_6H_{14}	19,0°	0,00310	0,00309
C_2H_5J	20,2°	0,00596	0,00584

Die Viscositätscoëfficienten homologer oder isomerer Körper unterscheiden sich oft mehr als die Dichten und können bequem zur Charakterisirung von Substanzen benutzt werden.

$$d_{\text{Pentan}} : d_{\text{Hexan}} = 1 : 1{,}05, \qquad \eta_{\text{Pentan}} : \eta_{\text{Hexan}} = 1 : 1{,}13.$$

Bei den drei Xylolen sind die Dichten innerhalb eines Procentes gleich, die Viscositätscoëfficienten aber verhalten sich wie 1,13 : 1 : 1,03 (o-, m-, p-). *W. A. R.*

Lösungen. Kryoskopie.

Wl. Kistjakowsky. Zur Lehre von den Lösungen [3]. — Von dem Princip der Continuität des flüssigen und gasförmigen Zustandes ausgehend, wendet Verfasser die van 't Hoff'schen osmotischen Gesetze auf Lösungen mittlerer Concentrationen an. Um osmotische Erscheinungen bei Gasen zu beobachten, bedient er sich der Eigenschaft einiger fester und flüssiger Körper, als halbdurchlässige Scheidewände für Gase zu dienen; so läfst z. B. Kautschuk leicht Ammoniak- und Aetherdämpfe durch, während er für Stickstoff praktisch undurchlässig ist. Zur Messung der Erscheinung dient folgender Apparat: Ein umgekippter Glastrichter, dessen Oeffnung hermetisch mit einer Kautschukmembran

[1] Bull. soc. chim. [3] 19, 164—168. — [2] JB. f. 1894, S. 41. — [3] J. russ. phys.-chem. Ges. 30, 576—585.

verschlossen ist (darüber wird, um das Aufblasen der Membran zu verhindern, ein festes Gewebe überzogen), ist mit einem Manometer verbunden, dessen offenes Ende umgebogen ist und in dasselbe Gefäſs, welches die Zelle enthält, einmündet. Wird die Zelle mit Stickstoff und das umschlieſsende Gefäſs mit Aetherdampf gefüllt, so dringt letzterer in die Zelle ein und der Ueberdruck im Manometer giebt den Partialdruck des Aethers in der Zelle — entsprechend dem osmotischen Druck — an. Den Vorgang der Osmose erklärt Verfasser mit Nernst durch Lösung der durchdringenden Substanz in der halbdurchlässigen Scheidewand. Die Formel für den osmotischen Druck leitet Verfasser folgendermaſsen ab: Bei Lösung des Gases kann in der Nähe des Gleichgewichtspunktes keine freie Energie entstehen. Ist p der Partialdruck des Gases, q der osmotische Druck, dv das sehr kleine absorbirte Gasvolumen, do das osmotische Volumen, d. h., das in Litern ausgedrückte Volumen, in welchem 1 Mol. gelöst ist, so ist also $p dv - q do = 0$. Dieses Gleichgewicht bleibt nach dem Henry-Dalton'schen Gesetz bei allen Concentrationen unverändert, also $\frac{do}{dv} = const$, oder $pV - qO = 0$. Da $pV = RT$, so ist $qO = RT$ (das van 't Hoff'sche Gesetz), also die osmotische Arbeit ist gleich der Gasarbeit. Es giebt keinen Weg, um die Einheit für die Gröſse O zu bestimmen. Im Falle der Gefrierpunktserniedrigung jedoch läſst sich aus dem van 't Hoff'schen Gesetz die Einheit des Volumens oder der Concentration als 1 g-Mol. des gelösten Stoffes in 1 kg des Lösungsmittels berechnen. Für die Fälle, wo das Gesetz von Henry-Dalton nicht gilt, bleibt zwar die obige Formel $q.do = p.dv$ gültig, bei der Integration aber kommt eine positive oder negative Gröſse hinzu $qo = pv + K$. Ist die Gröſse K positiv, die osmotische Arbeit also gröſser als die Gasarbeit, so ist die Arbeit bei der Verdünnung $= RT_1 + K$, also es findet Erwärmung statt. Ist DA die Arbeit bei Ausscheidung von 1 kg Lösungsmittel, so gilt, wenn O_1 die Zahl Kilogramm des Lösungsmittels ist, die 1 g-Mol. des gelösten Stoffes enthalten, die Gleichung $RT_1 + K = DAO_1$. Die van 't Hoff'sche Formel für die Gefrierpunktserniedrigung $DT/T = DA/Q$, wo DT die Erniedrigung, T die Schmelztemperatur und Q die latente Schmelzwärme von 1 kg des Lösungsmittels, verwandelt sich also bei der Substitution für DA und Umformung in:

$$DT = \frac{T(RT_1 + K)}{Q.O_1}.$$

Diese Formel prüft Verfasser an den Gefrierpunktserniedrigungen der Salzsäure bei verschiedenen Concentrationen, und die berechneten Werthe stimmen mit den von Roloff beobachteten innerhalb 1 Proc. überein. *Tit.*

A. Ponsot. Studien über physikalische und chemische Gleichgewichte nach der osmotischen Methode[1]). — Der Verfasser betrachtet ein Körpergemisch von gleichförmiger Temperatur, das ein homogenes oder ein heterogenes Gleichgewichtssystem darstellt. Es handelt sich nun darum, 1. die Körper aufzufinden, die in dem Gemisch wirklich existiren, 2. das System Aenderungen des Druckes, der Temperatur und der Zusammensetzung auszusetzen und die Beziehungen aufzufinden, die diesen Aenderungen entsprechen und 3. die Gleichgewichtsbedingungen des Systems aufzustellen. Die allgemeine Lösung dieser Aufgabe wird unter Anwendung der van 't Hoff'schen osmotischen Methode versucht. Diese setzt die Benutzung halbdurchlässiger Wände voraus, die die Trennung der einzelnen Componenten des Systems ermöglichen. Im Einzelnen werden betrachtet 1. Processe bei constanter Temperatur und 2. Processe bei variabler Temperatur, für welche allgemeine Gleichungen aufgestellt werden. *Kpl.*

C. L. Speyers. Osmotischer Druck[2]). — Wenn in einem Gefäfs mit reinem Lösungsmittel ein durch eine semipermeable Wand verschlossenes Rohr steht, welches eine Lösung enthält, so steigt im Rohr die Flüssigkeit so lange, bis der hydrostatische Druck der Flüssigkeitssäule (hs) dem osmotischen Druck (π) gleich ist, bis also $\pi = hs$ ist (Anordnung von Arrhenius). Hier bedeutet s das specifische Gewicht der Lösung. Der Verfasser ist nun der Ansicht, dafs man für s das specifische Gewicht des reinen Lösungsmittels einsetzen mufs, weil nur von diesem der dem osmotischen Druck entgegenwirkende hydrostatische Druck ausgeübt werden soll. Um die Nützlichkeit dieser Betrachtung zu zeigen, berechnet der Verfasser aus Versuchsdaten von Noyes und Abbot (Naphtalin und Azobenzol in Aether) die osmotischen Drucke in der angegebenen Weise und vergleicht sie mit den nach der ursprünglichen Rechnungsart erhaltenen. In der That zeigen seine neuen Werthe bessere Uebereinstimmung mit der Theorie als die letzteren. *Kpl.*

A. Reychler. Osmotischer Druck und Kryoskopie[3]). — Crompton[4]) hatte eine Modification des van 't Hoff'schen Ge-

[1]) Compt. rend. 126, 335—338. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 20, 579—585. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 19, 102—106. — [4]) JB. f. 1897, S. 44.

setzes für die Gefrierpunktserniedrigung vorgeschlagen für den Fall, dafs als Lösungsmittel eine *associirende Flüssigkeit* verwendet wird. Der Verfasser führt nun den Nachweis, dafs eine derartige Correctur durchaus nicht angebracht sei, weil die Association des Lösungsmittels für die betreffende Beziehung gar nicht in Betracht komme. *Kpl.*

A. H. Bucherer. Ueber osmotischen Druck [1]). — Von der Thatsache ausgehend, dafs durch äufseren Druck die *Dampfspannung einer Flüssigkeit* vergröfsert wird, leitet der Verfasser auf thermodynamischem Wege das bekannte Gesetz

$$\left(\frac{n}{N_0} = log_e \frac{\pi}{p}\right)$$

für die *Dampfdruckerniedrigung* in Lösungen ab. Ein Vergleich der nach der obigen Formel berechneten Werthe mit den von Dieterici an wässerigen Lösungen direct gefundenen zeigte, dafs beide nicht übereinstimmen, woraus zu schliefsen ist, dafs in diesem Falle die Gesetze des osmotischen Druckes nicht gelten. — Multiplicirt man die obige Gleichung beiderseitig mit RT, so ergiebt sich eine Formel, die das Folgende besagt: „Sind in einer Lösung n Moleküle der gelösten Substanz und N Moleküle des Lösungsmittels vorhanden, so ist die bei der Verdampfung von n Molekülen der Substanz geleistete äufsere Arbeit gleich der Arbeit, die geleistet wird, wenn sämmtliche Moleküle des Lösungsmittels, die wir uns dampfförmig beim Sättigungsdruck π vorhanden denken, sich bis auf den Dampfdruck p der Lösung ausdehnen.“ *Kpl.*

J. Traube. Ueber osmotischen Druck und elektrolytische Dissociation [2]). — Die vorliegende Mittheilung ist ein Auszug aus der früheren Abhandlung des Verfassers [3]). *Kpl.*

J. Traube. Erwiderung an Herrn H. Jahn [4]). — Der Verfasser erklärt die sämmtlichen Einwände von Jahn [5]) für unzutreffend. *Kpl.*

A. A. Jakowkin. Ueber die Einwände gegen die chemische Theorie der Lösungen [6]). — Verfasser erwidert auf die Polemik Tanatar's [7]) gegen seine chemische Theorie der Lösungen [8]). Letztere basirt auf der Associationstheorie der Lösungen von Mendelejew [9]) und auf dem Nernst'schen Gesetze über die

[1]) Ann. Phys. 64, 549—554. — [2]) Ber. 31, 154—159. — [3]) JB. f. 1897, S. 49. — [4]) Ber. 31, 160—162. — [5]) Ber. 30, 2982; JB. f. 1897, S. 52. — [6]) J. russ. phys.-chem. Ges. 30, 28—44. — [7]) Daselbst 29, 466. — [8]) Daselbst, S. 649. — [9]) Untersuchung der wässerigen Lösungen nach dem specifischen Gewicht. St. Petersb. 1887.

Proportionalität der activen Menge eines Stoffes und dessen Dampfspannung. Verfasser führt seine Ableitung des Gesetzes an: Wird von einer wässerigen Lösung von Jod und Jodkalium, wo die active Menge des Jods proportional seiner Dampfspannung ist, allmählich Wasser abgezogen, so dafs die Temperatur über dem Schmelzpunkt des Jods bleibt, so resultirt eine Lösung des Jodkaliums in flüssigem Jod, dessen active Menge auch hier seiner Dampfspannung proportional bleibt. — Verfasser scheidet den hypothetischen mechanistischen Theil der van 't Hoff'schen Theorie der Lösungen von deren thermodynamischem Theil; auch für die chemische Theorie seien die Gesetze der Thermodynamik obligatorisch. Die Erklärung des osmotischen Druckes durch Molekularstöfse sei zu verwerfen. Seine Erklärung ist die folgende: Jedes gelöste Molekül verbindet sich mit 1 Mol. des Lösungsmittels, und durch diese Verminderung der activen Menge des Lösungsmittels vermindert sich dessen Dampfspannung. Wird die Lösung von dem Lösungsmittel durch eine halbdurchlässige Scheidewand getrennt, so verursacht der Ueberdruck seitens des Lösungsmittels das Steigen der Lösung auf die Höhe des osmotischen Druckes. Somit ist die bekannte Constante R auf das Molekül der Dämpfe des Lösungsmittels zu beziehen. — Seine chemische Theorie bezeichnet Verfasser als Weiterentwickelung der Mendelejew'schen Hydrattheorie und nimmt als Grundlage den von Gerhardt gegebenen Typus der Hydratation $A.H_2O \rightleftarrows A + H_2O$, wo mit A 1 Mol. des gelösten Stoffes bezeichnet ist, an. *Tit.*

J. Mijers. Untersuchungen über die Natur der halbdurchlässigen Wände [1]. — Der Verfasser führt einige Versuche aus, welche zeigen, dafs halbdurchlässige Niederschlagsmembranen, Ferrocyankupfer u. s. w., für Ionen in gewissem Grade durchlässig sind, während sich das Material des Niederschlages selbst seiner Ansicht nach nicht an der Elektrolyse betheiligt. *Bs.*

A. Ponsot. Osmotische Messungen [2]. — Der Verfasser hat in Röhren mit semipermeabler Wand direct die Steighöhe zweier Zuckerlösungen gemessen und in naher Uebereinstimmung mit van 't Hoff's Theorie gefunden. Andeutung von Dissociation in sehr verdünnter Lösung (Raoult) war nicht vorhanden. — Aus den Messungen wird für die *kryoskopische Constante des Wassers* der Werth 18,70 abgeleitet. *Kpl.*

---

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 17, 177—181. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 19, 9—10.

Jacques Loeb. Physiologische Untersuchungen über Ionenwirkungen. I. Mittheilung. Versuche am Muskel[1]). — Um möglichst genaue quantitative Messungen über die physiologischen Ionenwirkungen zu erhalten, hat der Verfasser die unter dem Einflusse von Elektrolyten stattfindende Wasseraufnahme am Wadenmuskel des Frosches studirt. Des weiteren wurde der Einfluſs von Elektrolyten auf die Reizschwelle gemessen. — Die wichtigsten, für den Chemiker beachtenswerthen Ergebnisse sind die folgenden: 1. Zusatz kleiner Mengen stark verdünnter Säuren oder Basen veranlaſst eine starke Gewichtszunahme (Wasseraufnahme?) eines in physiologischer Kochsalzlösung befindlichen Muskels. 2. Diese Gewichtszunahme ist für HNO_3, HCl, H_2SO_4, $KHSO_4$, $NaHSO_4$ (in starker Verdünnung) lediglich eine Function der Concentration der Wasserstoffionen in der Salzlösung. Sind gleichviel H-Ionen vorhanden, so veranlassen diese Säuren die gleiche Gewichtszunahme. 3. Bei organischen Säuren (Essig-, Milch-, Aepfelsäure) gilt nicht die gleiche Regel (2), vielmehr macht sich auch das Anion oder das nicht dissociirte Molekül geltend. 4. Für die Basen LiOH, NaOH, KOH, $Sr(OH)_2$, $Ba(OH)_2$ ist die Gewichtszunahme des Muskels lediglich eine Function der Concentration der Hydroxylionen. Lösungen gleicher Ionenconcentration bewirken die gleiche Gewichtszunahme. 5. Die Gewichtsänderung eines Muskels ist nicht proportional der osmotischen Druckdifferenz zwischen Muskel und umgebender Lösung. 6. Die Gültigkeit der van 't Hoff'schen Theorie des osmotischen Druckes für die besprochenen Vorgänge wird dadurch bewiesen, daſs isosmotische Lösungen von NaCl, LiCl, KCl, RbCl, CsCl, $MgCl_2$, $CaCl_2$, $SrCl_2$ und $BaCl_2$ alle dieselbe Gewichtsänderung bewirken. 7. Die relative Giftigkeit der Ionen Li, Na, K, Rb, Cs für den Muskel geht der Wanderungsgeschwindigkeit, nicht dem Atomgewicht, parallel. Analoger Parallelismus besteht bei der Gruppe Be, Mg, Ca, Sr, Ba. Diese Beziehung ist jedoch nur für Ionen derselben Gruppe des natürlichen System gültig. *Kpl.*

Jacques Loeb. Physiologische Untersuchungen über Ionenwirkungen. II. Mittheilung[2]). — Zur Ergänzung der im vorstehenden Referat besprochenen Versuche hat der Verfasser noch eine gröſsere Anzahl organischer Säuren studirt und dabei das unter 3. angegebene Resultat durchaus bestätigt gefunden. — Im folgenden Capitel wird gezeigt, daſs einige in der ersten Mittheilung erwähnte Abweichungen von der van 't Hoff'schen Theorie

---

[1]) Pflüger's Arch. 69, 1—27. — [2]) Daselbst 71, 457—476.

(Aufnahme von Wasser aus hyperisotonischen Kochsalzlösungen) darauf zurückzuführen sind, dafs im Muskel bei längerem Verweilen in der Kochsalzlösung Säure gebildet wird, die den osmotischen Druck erhöht. — Im Schlufscapitel wird eine Theorie des Oedems entwickelt, die auf die oben mitgetheilten Thatsachen basirt ist. *Kpl.*

S. G. Hedin. Versuche über das Vermögen der Salze einiger Stickstoffbasen, in die Blutkörperchen einzudringen [1]. — Der Verfasser setzte seine Versuche über die Permeabilität der Blutkörperchen oder über die Vertheilung von Salzen zwischen den letzteren und dem Plasma nach den bereits beschriebenen Methoden [2] fort und kommt dabei zu den folgenden Ergebnissen: 1. Sulfat, Phosphat und Succinat von Ammonium vertheilen sich, wenn in kleinen Mengen (0,05 Mol. pro Liter) dem Blute zugegeben, auf Blutkörperchen und Plasma gleich. Gröfsere Mengen bleiben hauptsächlich im Plasma enthalten, wobei das Volumen der Blutkörperchen vermindert wird. 2. Chlorid, Bromid, Nitrat, Sulfocyanat, Oxalat, Ferrocyanat, Ferricyanat, Lactat und Aethylsulfonat von Ammonium verbreiten sich bei allen untersuchten Concentrationen auf Plasma und Blutkörperchen gleich. 3. In derselben Weise wie die Ammoniaksalze verhalten sich auch die entsprechenden Salze von Trimethylamin, Triäthylamin und wahrscheinlich auch von anderen Stickstoffbasen. *Kpl.*

H. J. Hamburger. Ueber den Einflufs geringer Quantitäten Säure und Alkali auf das Volumen der rothen und weifsen Blutkörperchen [3]. — Volumetrisch und mikroskopisch wurden die Volumenänderungen der Blutkörperchen unter dem Einflusse geringer Säure- und Alkalimengen studirt. Frühere Versuche des Verfassers hatten ergeben, dafs Kohlensäure eine Quellung der rothen und weifsen Blutkörperchen verursacht; dieselbe Wirkung zeigt nun Chlorwasserstoff- und Schwefelsäure, so dafs es sich also bei der Volumenvermehrung der Blutkörperchen um eine allgemeine Säurewirkung handelt. Alkalien dagegen vermindern — auch in sehr geringen Mengen — das Volumen der weifsen und rothen Blutkörperchen. Als Ursache dieser Erscheinungen ist eine ungleiche Vertheilung des Zusatzes zwischen dem Serum und den Körperchen anzunehmen. Von Säuren nehmen die letzteren mehr auf als das Serum, bei Alkalien findet das Umgekehrte statt. In Folge dessen findet eine Störung des osmotischen Gleich-

---

[1]) Pflüger's Arch. 70, 525—543. — [2]) Daselbst 68, 229. — [3]) Du Bois-Reymond's Arch. 1898, S. 31—46.

gewichtes statt, die Aufnahme oder Austritt von Wasser in die Blutkörperchen veranlafst. *Kpl.*

P. J. Beveridge. **Molekulargewichtsbestimmung in Lösungen** [1]. — Das Princip der Methode besteht darin, dafs das Verhältnifs der *Dampfdrucke* von reinem Lösungsmittel und Lösung durch Verdampfung des ersteren in einem Gasstrom bestimmt wird. Man benutzt zwei Reagensgläser, die mit doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen sind, die das lange Einlafs- und das kurze Auslafsrohr tragen. In einem der Gläser ist reines Lösungsmittel, in dem anderen die Lösung; sie werden beide mit einem Aspirator verbunden, so dafs durch das eine Luft hindurchgesaugt, durch das andere die entsprechende Menge Luft hindurchgeprefst wird. Nach Beendigung des Versuches ermittelt man die Gewichtsverluste und hat dann:

$$\frac{\text{Differenz der verdampften Mengen aus beiden Röhren}}{\text{Gewichtsverlust der Lösung}} = \frac{\text{Molekülzahl der gelösten Substanz}}{\text{Molekülzahl des Lösungsmittels}},$$

wie leicht ersichtlich. Bei schwer flüchtigen Flüssigkeiten ist Erwärmen erforderlich. *Kpl.*

F. Dolezalek. Beiträge zur Theorie der Dampfspannung homogener Gemische [2]. — Kennt man für zwei Lösungen, mit denen man ein Concentrationselement aufgebaut hat, die Partialdrucke (π_1 und π_2) derjenigen Substanz, welche elektrolytisch überführt wird, so ist die elektromotorische Kraft des Concentrationselementes nach Helmholtz-Nernst

$$\Delta E = \frac{RT}{96540}\, ln \frac{\pi_2}{\pi_1}.$$

Aus der Combination der Helmholtz'schen und Nernst'schen Formel resultirt ferner ein einfacher Zusammenhang zwischen den Partialdrucken des gelösten und des lösenden Stoffes. Obige Formel prüft der Verfasser an Lösungen von Chlorwasserstoff. In einem Wasserbade mit ausgezeichneter Regulirvorrichtung, welche näher beschrieben wird, wird bei 30° eine gemessene Knallgasmenge langsam durch eine Waschflasche und ein Schlangenrohr mit der zu untersuchenden Salzsäurelösung geleitet und der verdampfte Chlorwasserstoff mit titrirter Kalilauge aufgefangen. Die concentrirteren Lösungen werden im Wasserbade in einem 8-förmigen Gefäfs mit Luft geschüttelt. Die engste Stelle ist

[1] Chem. News **78**, 22—23. — [2] Zeitschr. physik. Chem. **26**, 321—336.

durch einen Schliff verschliefsbar. Nach erfolgter Sättigung wird die im abgesperrten Luftraum befindliche Salzsäure durch Kalilauge absorbirt; es wird aus einer Bürette so viel Lauge zugesetzt, bis ein empfindliches Manometer keinen Unterdruck mehr anzeigt, so dafs die zugesetzte Menge gleich der des ursprünglich vorhandenen HCl-Gases ist. Die elektromotorischen Kräfte wurden mit Platinelektroden gemessen, die mit Wasserstoff und Chlor beladen waren.

Normalität	Druck des HCl bei 30° in mm	Elektromotorische Kraft gef.	Elektromotorische Kraft (aus der drittletzten Zahl) ber.
4,98	0,24	1,190 V.	1,180
6,43	0,69	1,147	1,153
7,58	3,34	—	—
8,04	4,44	—	—
9,21	12,74	—	—
10,24	45,5	—	—
11,20	134	1,005	1,010
11,62	189	0,999	—
12,14	313	0,981	0,979
12,25	337	0,974	0,976

Verfasser berechnet schliefslich aus den von Dieterici bestimmten Wasserdampfspannungen von Schwefelsäurelösungen die relativen Werthe der H_2SO_4-Spannungen. Für die Partialspannungen einer einzigen Lösung gilt die einfache Gleichung:

$$\frac{d\,ln\,\pi}{d\,ln\,p} = n,$$

d. h. gleich der Anzahl Grammmolekül Wasser pro Aequivalent gelöster Substanz. *W. A. R.*

E. B. H. Wade. Neue Methode zur Bestimmung der Dampfdrucke von Lösungen [1]). — Der Verfasser hat früher [2]) eine Reihe von Siedepunkten von Lösungen festgestellt und zwar in der Weise, dafs stets nur — auf elektrischem Wege — die *Temperaturdifferenz* der Lösung gegen das unter gleichen Bedingungen gleichzeitig siedende Wasser bestimmt wurde. In der vorliegenden Mittheilung wird der benutzte doppelte Siedeapparat, in dem die Lösungen durch Dampf erhitzt werden, ausführlich beschrieben, ebenso die Ausführung der einzelnen Versuche, die elektrische

[1]) Lond. R. Soc. Proc. 62, 376—385. — [2]) Daselbst 61, 286.

Temperaturmessung und mehrere Hülfsvorrichtungen; es mufs jedoch bezüglich dieser Dinge auf das Original verwiesen werden, weil sie nur an Hand der beigegebenen Zeichnungen verständlich sind. *Kpl.*

W. Landsberger. Ein neues Verfahren der Molekelgewichtsbestimmung nach der Siedemethode[1]). — Der principielle Fortschritt des hier beschriebenen Verfahrens gegenüber den älteren Siedepunktsmethoden besteht darin, dafs die Lösung lediglich durch den Dampf des Lösungsmittels zum Sieden erhitzt wird. — Der benutzte Apparat besteht aus einem grofsen Reagensglas (3 cm Durchmesser, 16 cm Höhe), das nahe dem oberen Rande eine Seitenöffnung besitzt; das Glas ist in ein ähnliches, etwas gröfseres Gefäfs mit Seitenstutzen mittelst eines Korkens eingesetzt. Das äufsere Gefäfs dient als Dampfmantel; sein Stutzen führt zu einem Kühler. Das innere Gefäfs wird durch einen doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen, dessen *eine* Oeffnung ein in $^1/_{20}{}^0$ getheiltes Thermometer, dessen zweite Oeffnung das bis zum Boden reichende Dampfzuleitungsrohr trägt. Letzteres steht mit einem Kolben in Verbindung, der das siedende Lösungsmittel enthält. Zur Ausführung der Molekulargewichtsbestimmung wird zunächst der Siedepunkt des Lösungsmittels festgestellt, indem man das innere Gefäfs mit wenigen Cubikcentimetern desselben beschickt und dann so lange Dampf einströmen läfst, bis der Thermometerstand sich nicht mehr ändert. Sodann wird das wieder getrocknete innere Gefäfs nebst Einleitungsrohr und Thermometer gewogen, mit der gewogenen Substanz und wenig Lösungsmittel beschickt und wieder mit dem Dampfentwickler verbunden. Man notirt dauernd den Thermometerstand und beendigt den Versuch, wenn mehrere auf einander folgende Ablesungen Constanz anzeigen. Hierauf wird die Menge des Lösungsmittels wieder durch Wägung bestimmt. — Das Verfahren wurde an einer sehr grofsen Anzahl von Stoffen unter Anwendung von *Aethyläther*, *Schwefelkohlenstoff*, *Aceton*, *Chloroform*, *Aethylalkohol*, *Benzol* und *Wasser* als *Lösungsmittel* geprüft. Die Resultate wurden durchweg mit denen anderer Beobachter und mit den theoretischen Werthen verglichen, wobei sich meist gute Uebereinstimmung, bisweilen bessere Annäherung an die Theorie als nach anderen Methoden ergab. — Als Vorzüge der Methode sind zu betrachten kurze Zeitdauer[2]) (in Folge dessen Unabhängigkeit von Aende-

[1]) Ber. 31, 458—473. — [2]) Der Verfasser hat in vier Stunden elf Versuche mit allen Nebenarbeiten ausgeführt.

rungen des Barometerstandes und geringere Gefahr der Zersetzung bei wenig beständigen Körpern) und besondere Einfachheit des Apparates. Die Nachtheile bestehen darin, dafs relativ grofse Mengen des Lösungsmittels für die Versuche erforderlich sind und dafs für jede Substanzmenge ein neuer Versuch begonnen werden mufs. Uebrigens kann das Lösungsmittel — wenn es werthvoll ist — stets wieder condensirt werden, so dafs nur wenig verloren geht. *Kpl.*

W. Landsberger. Ein neues Verfahren der Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode [1]). — Die im vorstehenden Referat besprochene Methode wird nochmals ausführlich beschrieben und ihre Brauchbarkeit an einem sehr umfangreichen, zum Theil neuen Zahlenmaterial demonstrirt. Zum Schlufs bespricht der Verfasser einige Abweichungen seiner Werthe von den Resultaten anderer Beobachter. *Kpl.*

W. Marckwald und A. Chwolles. Ueber die Siedepunktsbestimmung wässeriger Lösungen im Beckmann'schen Apparate [2]). — Um sich bei den Siedepunktsbestimmungen von den Schwankungen des Luftdruckes unabhängig zu machen, was durchaus erforderlich ist, benutzten die Verfasser zwei Siedeapparate, von denen der eine reines Wasser, der andere die Lösung enthielt. — Beim Vergleich der Thermometer in reinem Wasser zeigte sich zuerst eine constante Abnahme der Differenz der abgelesenen Werthe, was auf elastische Nachwirkungen an *einem* Instrument zurückzuführen war. Deswegen wurden beide Thermometer etwa einen Monat lang täglich in Glycerin auf 120 bis 160° erhitzt und immer langsam abgekühlt; hierdurch erhielten sie übereinstimmenden Gang. — Als Siederohr ist ein Gefäfs aus Jenaer Glas mit eingeschmolzenem dünnem Platindraht zu empfehlen. — Der Dampfmantel wurde durch einen Kranzbrenner, das Siederohr durch eine kleine Leuchtflamme erhitzt. — Bestimmt wurde die Siedepunktserhöhung in verschieden concentrirten Lösungen von *d- und l-weinsaurem Cinchonin*. Der mittlere Fehler jeder einzelnen Beobachtung betrug nicht mehr als $\pm$ 0,003°. *Kpl.*

James Walker und John S. Lumsden. Bestimmung von Molekulargewichten. Modification der Landsberger'schen Siedepunktsmethode [3]). — Die Landsberger'sche Methode (vgl. die Referate S. 50 u. 51) wird in *der* Weise modificirt, dafs von der schliefslich vorhandenen Flüssigkeit das *Volumen* und nicht das

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 17, 422—454. — [2]) Ber. 31, 791—795. — [3]) Chem. Soc. J. 73, 502—511.

Gewicht bestimmt wird. Zu diesem Zwecke ist das innere Siederohr graduirt. Hierdurch ist es ermöglicht, dafs man mit derselben Substanzmenge mehrere Bestimmungen hinter einander ausführen kann; nur eine Wägung ist für eine ganze Versuchsreihe erforderlich. — Die erzielte Genauigkeit ist etwa so grofs, wie bei der Victor Meyer'schen Dampfdichtebestimmung unter gewöhnlichen Verhältnissen. — Als Lösungsmittel empfehlen sich am meisten Alkohol und Aether, weniger gute Resultate geben Benzol und Wasser. — Als Beläge werden eine gröfsere Anzahl von Molekulargewichtsbestimmungen an verschiedenen Substanzen angeführt. *Kpl.*

Theodor W. Richards u. Wentworth Lewis Harrington. Bemerkungen über den Siedepunkt von gemengten Lösungen. I. Chlorwasserstoffsäure neben Cadmiumoxalat und -citrat[1]). — Die Thatsache, dafs eine Lösung mehrerer Salze oft einen tieferen Siedepunkt besitzt als nach der Summenregel zu erwarten ist, wird meistens durch Doppelsalzbildung erklärt. Sie kann jedoch auch andere Gründe haben, wie aus der Gleichung der Reaction $2H^{\cdot} + 2Cl' + CdC_2O_4 = CdCl_2 + H_2C_2O_4$ hervorgeht, in der fünf active Moleküle in zwei verwandelt werden, da die rechtsstehenden Stoffe bei Gegenwart überschüssiger Chlorwasserstoffsäure nur sehr wenig dissociirt sind. Dem entsprechend sinkt der Siedepunkt verdünnter Chlorwasserstoffsäure bei Zusatz von *Cadmiumoxalat* und zwar pro Molekül in 10 Liter Wasser um 0,101°, während nach der obigen Theorie auf allerdings ziemlich unsicheren Grundlagen sich 0,093° berechnet. Auch *Cadmiumcitrat* setzt den Siedepunkt von Salzsäure herab, doch stimmt hier die Theorie mit den Beobachtungen nur schlecht überein. *Kpl.*

Clarence M. C. Gordon, L. J. Henderson u. W. L. Harrington. Bemerkungen über den Siedepunkt von gemengten Lösungen. II. Natriumchlorid und Cadmiumsulfat[2]). — Fügt man wachsende Mengen von Cadmiumsulfat zu einer Kochsalzlösung hinzu, so wird der Siedepunkt zuerst erniedrigt, erreicht ein Minimum und steigt dann allmählich. Die den ersten Zusätzen entsprechende Erniedrigung ist gröfser als den bei der Umsetzung in maximo verschwindenden Molekülen entspricht. Hieraus ist entweder auf Doppelsalzbildung zu schliefsen, oder die zur theoretischen Berechnung verwendeten Annahmen über die Dissociationsgrade der vorkommenden Stoffe sind unzutreffend. *Kpl.*

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 27, 421—425. — [2]) Daselbst, S. 425—428.

F. M. Raoult. Ueber Präcisionskryoskopie, sowie einige Anwendungen derselben auf wässerige Lösungen[1]. — In der vorliegenden zusammenfassenden Arbeit werden alle diejenigen Punkte besprochen, die bei der Ausführung von kryoskopischen Versuchen berücksichtigt werden müssen, wenn eine möglichst hohe Genauigkeit erzielt werden soll. — Die Graduirung des Thermometers ist natürlich zu prüfen und ferner sind zu beachten die durch die Aenderungen von Lufttemperatur und Druck bewirkten Einflüsse. Sehr störend können die Aenderungen des Nullpunktes werden, welche verhindern, daſs man eine gröſsere Genauigkeit als 0,0002° erreicht. Die Ablesungen erfolgen am besten mit einem drehbaren Fernrohr, dessen Construction und Handhabung beschrieben wird. — Als Kältebad verwendet der Verfasser Aether, der sich durch Hindurchsaugen eines regulirbaren Luftstromes sicher auf bestimmte Temperaturen abkühlen läſst. — Ein guter Verschluſs des Gefriergefäſses ist erforderlich, bewährt hat sich ferner ein rotirender Schraubenrührer, dessen Axe das Thermometer bildet. Zu ernsten Fehlern kann eine ungeeignete Temperatur des Kältebades führen. Um den Einfluſs der Kältemischung auf den Gefrierpunkt zu eliminiren, muſs man die Convergenztemperatur des Gefriergefäſses mit der Temperatur, bei der das Gefrieren stattfinden soll, zusammenfallen lassen. Die Convergenztemperatur ist deswegen vor dem Versuch festzustellen, wozu mehrere Methoden angegeben werden. — Eine weitere Fehlerquelle ist die Bildung eines Eismantels an der Gefäſswandung, und ebenfalls muſs der Einfluſs der Ueberkaltung in geeigneter Weise in Rechnung gezogen werden. — Die gelöste Luft bedingt pro Cubikcentimeter eine Erniedrigung des Gefrierpunktes des Wassers um 0,00083[2]. Da nun ausgekochtes Wasser sehr schnell wieder Luft absorbirt, so ist es zweckmäſsiger, sogleich von lufthaltigem Wasser auszugehen, dessen Luftgehalt beim Lösen geringer Substanzmengen sich nicht ändert. — Unter Berücksichtigung aller dieser Bedingungen ist eine Genauigkeit von 0,001° zu erreichen, die sich bei Anwendung eines ausnahmsweise guten Thermometers auf 0,0002° steigern läſst. Nach der beschriebenen Methode wurden an Lösungen von Elektrolyten und Nichtelektrolyten die Gefrierpunkte bestimmt. Beim Rohrzucker ist die molekulare Depression = 18,72 + 0,99 C, wenn C die beobachtete Gefrier-

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 27, 617—661. — [2]) Es wurde festgestellt, daſs Sauerstoff ungefähr pro Molekül die theoretische Depression von 18,5° hervorruft.

punktserniedrigung ist; es steigt also die Molekulardepression mit steigender Concentration. Bei Alkohollösungen ist dagegen diese Gröfse ziemlich constant = 18,3, wenigstens bei Concentrationen von 0,151 bis 5,014 g Alkohol auf 100 g Wasser. Die Molekulardepressionen für Natriumchlorid und Kaliumchlorid nehmen bei sehr kleinen Concentrationen stark zu. Die Resultate des Verfassers stehen in guter Uebereinstimmung mit denen zahlreicher anderer Beobachter; sie weichen dagegen beträchtlich ab von Ponsot's Werthen, die wahrscheinlich unzuverlässig sind. *Kpl.*

Richard Abegg. Ueber die an verdünnten Lösungen ausgeführten Gefrierpunktsbestimmungen und ihre Beziehungen zu den Theorien der Lösungen [1]. — Zusammenfassend werden die bei Gefrierpunktsbestimmungen vorhandenen Fehlerquellen und die daraus resultirenden Einwände gegen die bisher angewandten Methoden von Jones, Loomis, Wildermann und Ponsot besprochen. Sodann weist der Verfasser an Zahlenbeispielen nach, dafs die von ihm selbst und von Raoult gefundenen einwandsfreien Gefrierpunktsdepressionen in Uebereinstimmung sind mit der Theorie der Lösungen von van 't Hoff und Arrhenius. Schliefslich werden die Widersprüche erörtert, zu denen die Dampfdruckbestimmungen Dieterici's gegenüber den Gefrierpunktsbestimmungen führen. *Kpl.*

C. Dieterici. Zu Herrn Abegg's Kritik der Gefrierpunktsbestimmungen [2]. — Der Verfasser verwahrt sich dagegen, unzulässige Extrapolationen ausgeführt zu haben, wie Abegg (vgl. das vorstehende Referat) angenommen hat. Die weiteren Theile der Abegg'schen Kritik sollen geprüft und später besprochen werden. *Kpl.*

Meyer Wildermann. Neue Methode zur Bestimmung von Gefrierpunkten sehr verdünnter Lösungen [3]. — Bericht über einen Vortrag in der Chemical Society, der nichts wesentlich Neues enthält. *Kpl.*

M. Wildermann. Experimentelle Prüfung von van 't Hoff's Constante in sehr verdünnten Lösungen [4]. — Diese Mittheilung ist identisch mit der Veröffentlichung in Chem. Soc. J. 71, 796—804 [5]. *Kpl.*

M. Wildermann. Dalton's Gesetz in Lösungen [6]. — Entspricht der gleichnamigen Arbeit in Chem. Soc. J. 71, 796—804 [7]. *Kpl.*

---

[1]) Ann. Phys. 64, 486—506. — [2]) Daselbst, S. 809—810. — [3]) Chem. News 77, 8—9. — [4]) Zeitschr. physik. Chem. 25, 699—710. — [5]) JB. f. 1897, S. 100. — [6]) Zeitschr. physik. Chem. 25, 711—721. — [7]) JB. f. 1897, S. 99.

Felice Garelli. Das Zinnbromid als Lösungsmittel bei kryoskopischen Bestimmungen[1]). — Das Zinnbromid (Schmelzp. 29,45) eignet sich vielfach gut für kryoskopische Bestimmungen, weil seine *molekulare Schmelzpunktserniedrigung* 280° beträgt. Die geringe, durch feuchte Luft verursachte Zersetzung — die nicht besonders schädlich wirkt — läfst sich durch Arbeiten in trockener Atmosphäre umgehen. Es gaben *Aethylenbromid*, *Aethylenchlorid*, *Bromoform*, *Kohlenstofftetrabromid*, *Jod und Brom* die normale Gefrierpunktserniedrigung. *Zinnjodid* und *Zinnchlorid* jedoch ergaben zu grofse Werthe, was wohl auf eine Dissociation zurückzuführen ist, da die Ausscheidung einer festen Lösung ausgeschlossen ist. — Für *Essigsäure* und *Buttersäure* wurden zu hohe Molekulargewichte gefunden, ebenso für *Methylalkohol*. — Aus der in der Literatur angegebenen *Schmelzwärme des Zinntetrabromides* 7,16 berechnet sich die molekulare Schmelzpunktserniedrigung aus der bekannten Formel zu 256,45; doch ist wahrscheinlich die wahre Schmelzwärme niedriger. *Kpl.*

J. Murray Crofts. Das Molekulargewicht von Permanganaten, Perchloraten und Perjodaten in Lösung[2]). — Ueber die Molekulargewichte von Permanganaten und Perchloraten gaben bisher nur wenige Leitfähigkeits- und Dampfdruckmessungen an Lösungen Aufschlufs. Um die vom periodischen System geforderte Analogie der genannten Stoffe auch in Bezug auf die Molekulargewichte zu prüfen, hat der Verfasser die Schmelzpunktserniedrigung bestimmt, die durch $KClO_4$, $NaClO_4$, $KMnO_4$, $NaMnO_4$ und KJO_4 in Glaubersalz hervorgerufen wird (Methode von Löwenherz). Es zeigte sich, dafs die Natriumsalze als nicht dissociirte einfache Moleküle in der Lösung vorhanden sind, während die Kaliumsalze allerdings auch einfache Molekulargröfse besitzen, aber dissociirt sind. *Kpl.*

Paul Calame. Ueber die Dissociation mehrwerthiger Salze[3]). — Bekanntlich führen Leitfähigkeitsbestimmungen und Gefrierpunktsbestimmungen an Lösungen von Elektrolyten vielfach zu verschiedenen Werthen des Dissociationsgrades; deswegen war es von Interesse, auch an Salzen mehrwerthiger Metalle die letztere Gröfse festzustellen. Der Verfasser bestimmte nach der Gefrierpunktsmethode die Dissociationsgrade der *Formiate* von Sr, Ba, Ca, Mg, Zn, Cu, der *Acetate* von Sr, Ba, Ca, Ni, Co, Zn, Cd, Cu, Pb, der *Propionate* von Ba und Cu, der *Lactate* von Ca und Cu, der *Salicylate* von Ba und Ca, der

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 7, II, 27—34; Gazz. chim. ital. 28, II, 253—261. — [2]) Chem. Soc. J. 73, 593—597. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. 27, 401—420.

Maleïnate von Mg und Zn, des *Magnesiumfumarates* sowie der *Malate* von Mg und Cu. Ferner wurden noch zum Vergleich bei 25° die Leitfähigkeiten von Mg- und Zn-Maleïnat, Mg-Fumarat, von äpfelsaurem Kupfer und von Strontiumacetat ermittelt. — Es zeigte sich, dafs bei der Anordnung der Salze *einer* Säure nach ihrem Dissociationsgrade die Reihenfolge der Metalle dieselbe ist, welches auch die Säure sei; allerdings bleibt diese Reihenfolge nicht bei allen Concentrationen völlig gleich. — Magnesiumfumarat ist stärker dissociirt als das entsprechende Maleïnat. — Die Kupfersalze sind sehr wenig dissociirt und durch Potentialmessungen gegen eine Kupferelektrode konnte festgestellt werden, dafs das Malat in wässeriger Lösung complexe Molekel bildet, ebenso wie das Citrat und das Glycerinat; dagegen bilden die Kupfersalze der Salicyl- und der Milchsäure keine complexen Molekeln. *Kpl.*

G. Bruni und R. Carpenè. Ueber das kryoskopische Verhalten der Pikrate [1]). — Es sollte festgestellt werden, ob sich die wirklichen (echten) Salze der Pikrinsäure in ihrem kryoskopischen Verhalten von den Additionsverbindungen unterscheiden. Untersucht wurden zu diesem Zwecke die Lösungen der folgenden Pikrate in *Acetophenon: Pikrat von Naphtalin*, *Phenanthren*, *Anthracen*, *α- und β-Naphtol*, *Phenylcumalin*, *α-Naphtylamin*, *α-Methylindol*, *α-β-Dimethylindol*, *α-Methyl-β-äthylindol*, *Carbazol*, *α-Methyldihydroindol*, *α-β-β-Trimethylindolenin*, *n-β-β-Trimethyl-α-methylenindolin*, *n-β-β-Triäthyl-α-methylenindolin*, *β-β-Diäthyl-α-methylindolin*, *α-γ-Dimethylchinolin*, *Pseudopellettierin*. — Es zeigte sich nun, dafs die Pikrate der Kohlenwasserstoffe, Phenole und Lactone in Acetophenonlösung vollständig dissociirt sind; das gleiche gilt für die verdünnten Lösungen der Pikrate der Indole und des Carbazols und nur bei stärkerer Concentration nimmt hier die Dissociation ab. Es ist keine scharfe Grenze zwischen dem kryoskopischen Verhalten der Additionsverbindungen und der echten Salze der Pikrinsäure vorhanden; denn in verdünnter Lösung sind auch die Pikrate schwacher Basen völlig dissociirt, während bei stärkeren Basen theilweise Dissociation auftritt, die hier allerdings mit zunehmender Concentration schnell abnimmt. Wenn auch die Dissociation mit steigender Basicität abnimmt, so scheint sie doch nicht immer lediglich von dieser bedingt zu sein. *Kpl.*

W. W. Taylor. Der Gefrierpunkt von wässerigen Lösungen des mellithsauren Natriums [2]). — Um festzustellen, ob sich die

---

[1]) Gazz. chim. ital. 28, II, 71—83. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 27, 361—363.

Molekulardepression des mellithsauren Natriums dem theoretischen Maximalwerthe (7 × 1,87) nähert, wurden die Gefrierpunkte wässeriger Lösungen dieses Salzes mit der Abegg'schen Versuchsanordnung bestimmt. Das aus Natriumcarbonat und *Mellithsäure* hergestellte Präparat hatte die Zusammensetzung $Na_6C_{12}O_{12} . 17H_2O$. Für α (Molekulardepression dividirt durch die van 't Hoff'sche Constante 1,87) wurden im Concentrationsintervall 0,00181 bis 0,02770 (Grammmoleküle im Liter) Werthe zwischen 5,92 bis 3,77 gefunden. *Kpl.*

Louis Kahlenberg. Die Einwirkung von Lösungen auf den Geschmackssinn [1]). — Die Einwirkung wässeriger Lösungen auf den Geschmackssinn wurde an 15 Personen festgestellt. — Der *Geschmack* von *Säuren*, *Basen und Salzen* scheint nach diesen Versuchen von den Ionen abhängig zu sein. Der saure Geschmack ist der Concentration der Wasserstoffionen proportional; die letzteren lassen sich noch in einer Concentration von $^1/_{800}$-*n* durch den Geschmack nachweisen. Der alkalische Geschmack von OH-Ionen ist nur bis zu $^1/_{400}$-*n* wahrnehmbar. Für Chlorionen (salziger Geschmack) liegt die Grenze der Wahrnehmbarkeit bei $^1/_{50}$-*N*, für Bromionen etwas höher, für Jodionen bei $^1/_6$-*n*. Sehr gering ist die Wirkung von NO_3-Ionen auf die Geschmacksnerven, noch weit schwächer jedoch der Geschmack von SO_4- und Acetationen. Kalium- und Magnesiumionen schmecken bitter. Die Grenze für die Wirkung der letzteren liegt bei $^1/_6$-*n*. — Der Metallgeschmack von Silberionen ist noch in $^1/_{5000}$-*n* Lösung, der der Hg-Ionen in $^1/_{2000}$-*n* Lösung zu erkennen. Abgesehen von einigen Ausnahmen gilt die Regel, dafs die Ionen um so leichter durch den Geschmack nachgewiesen werden können, je gröfser ihre Wanderungsgeschwindigkeit ist. — Der Geschmack organischer Verbindungen ist um so intensiver, je leichter sie nach den Untersuchungen von Overton das Protoplasma durchdringen. *Kpl.*

Rudolf Höber und Friedrich Kiesow. Ueber den Geschmack von Salzen und Laugen [2]). — Der Geschmack einer wässerigen Elektrolytenlösung setzt sich aus verschiedenen Geschmacksempfindungen zusammen, die zum Theil durch die Ionen erregt werden. So wird der Salzgeschmack von KCl, NaCl, $MgCl_2$, $(CH_3)NH_3Cl$, $(C_2H_5)NH_3Cl$, NaBr, NaJ, K_2SO_4 und Na_2SO_4 durch das Anion verursacht; der untere Schwellenwerth für den Salzgeschmack liegt etwa bei einer Concentration von 0,020 bis

---

[1]) Bull. of the Univ. of Wisconsin Nr. 25, 31 S.; Chem. Centr. **69**, II, 892—893. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. **27**, 601—616.

0,025 g-Ion in 1 Liter. Für Ammonsalze liegt der Schwellenwerth viel tiefer. Der Süfsgeschmack der Berylliumsalze ist vom Berylliumion abhängig, er tritt schon bei sehr geringem Salzgehalt auf und zwar zuerst an der Zungenspitze. Alle Laugen schmecken in starker Verdünnung süfs; ihr unterer Schwellenwerth liegt bei 0,006 bis 0,009 g-Ion pro Liter. Der Geschmack hängt hier also von der Hydroxylconcentration ab. *Kpl.*

H. T. Barnes u. A. P. Scott. Dichtigkeiten von Lösungen [1]. — Es wurden die Dichten einer gröfseren Reihe von Lösungen bestimmt. Die Resultate sind in den folgenden Tabellen in kurzem Auszuge wiedergegeben. *p* bedeutet Gewichtsprocente des in der Ueberschrift angegebenen Salzes, *d* die Dichtigkeit der betreffenden Lösung.

$ZnSO_4 . t = 18,5°$		$MgSO_4 . t = 18,2°$		$CdSO_4 . t = 18,2°$	
p	*d*	*p*	*d*	*p*	*d*
29,22	1,3718	26,25	1,2903	39,86	1,5639
21,28	1,2528	24,53	1,2693	26,85	1,3310
11,20	1,1220	18,41	1,1950	18,35	1,2084
8,44	1,0894	12,63	1,1292	9,97	1,1045
3,82	1,0387	8,08	1,0803	6,12	1,0619
1,46	1,0138	2,01	1,0187	1,45	1,0132
0,577	1,0045	—	—	—	—

$K_2SO_4 . t = 20,1°$		$Na_2SO_4 . t = 17,5°$		$KCl . t = 20,1°$	
p	*d*	*p*	*d*	*p*	*d*
9,83	1,0800	13,06	1,1226	36,43	1,1853
6,779	1,0539	10,68	1,0990	24,79	1,1215
3,127	1,0238	6,762	1,0615	13,17	1,0617
1,448	1,0100	2,599	1,0225	6,610	1,0297
1,047	1,0066	1,818	1,0154	3,456	1,0148
0,455	1,0018	0,5204	1,0037	1,197	1,0040

$NaCl . t = 18°$		$KNO_3 . t = 20,1°$		$NaNO_3 . t = 20,1°$	
p	*d*	*p*	*d*	*p*	*d*
25,37	1,1928	25,54	1,1783	42,05	1,3380
17,35	1,1277	17,88	1,1200	31,72	1,2407
9,34	1,0665	8,706	1,0553	17,370	1,1228
2,991	1,0202	4,389	1,0264	9,665	1,0656
1,746	1,0111	2,030	1,0113	4,241	1,0273

[1] J. physic. Chem. 2, 536—550.

$Mg(NO_3)_2 . t = 20,1°$		$Zn(NO_3)_2 . t = 17,3°$		$MgCl_2 . t = 20,1°$	
p	*d*	*p*	*d*	*p*	*d*
35,62	1,3110	47,28	1,5504	28,83	1,2569
25,03	1,2057	30,86	1,3136	20,31	1,1735
13,43	1,1028	19,65	1,1830	10,185	1,0833
6,650	1,0480	11,36	1,0968	5,919	1,0473
4,001	1,0276	5,923	1,0491	3,903	1,0240
—	—	1,210	1,0087	—	—

$HCl . t = 19,5°$		$H_2SO_4 . t = 19,4°$	
p	*d*	*p*	*d*
36,00	1,1818	94,10	1,8380
24,35	1,1207	73,08	1,6743
12,22	1,0587	40,72	1,3220
6,559	1,0305	23,77	1,1747
5,345	1,0247	9,802	1,0670

Die Dichten der Lösungen lassen sich vielfach nach der folgenden Formel berechnen:

$$d = \text{Wassergewicht} + w - \frac{18}{M} \cdot w.$$

Hier ist das Gewicht eines Cubikcentimeters Wasser bei der betreffenden Temperatur einzusetzen, w ist das in einem Cubikcentimeter der Lösung enthaltene Salz, M dessen Molekulargewicht, 18 das Molekulargewicht des Wassers. Bei manchen Lösungen ist auch 2×18 oder 3×18 einzusetzen. — In den Curven der Dichten treten bisweilen Knicke auf, die die Verfasser auf Hydratationsvorgänge zurückführen. Allgemeine Gesetzmäßsigkeiten haben sich nicht ergeben. *Kpl.*

Richard Abegg. Ein einfacher Versuch zur Demonstration des Ludwig'schen Phänomens[1]. — Das Ludwig'sche — gewöhnlich Soret'sche genannte — Phänomen ist die in einer homogenen Lösung durch Diffusion erfolgende Concentrationsverschiebung des gelösten Stoffes, wenn in der Lösung Temperaturdifferenzen auftreten. Zur Demonstration dieser Erscheinung dient ein doppelwandiges Gefäßs, dessen äußserer Hohlraum durch eine Horizontalwand in zwei Theile zerlegt ist; durch den unteren — kleineren — Theil strömt Leitungswasser, durch den oberen

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 26, 161—164.

Dampf. Im inneren Hohlraum ist eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Salzlösung, aus der sich nach hinreichend langer Aufrechterhaltung der Temperaturdifferenz im unteren Theile Krystalle abscheiden. Zur Demonstration eignen sich Natriumchlorid, Kaliumjodid und Kupfersulfat. *Kpl.*

G. Hüfner. Ueber die Diffusion von Gasen durch Wasser und durch Agargallerte [1]). — Verfasser schichtet das Wasser, das er zu den Diffusionsversuchen benutzt, auf eine Hydrophanplatte, welche für Gase durchlässig, für Wasser undurchlässig ist. Den „Wasserwerth“ der Platte bestimmt er durch Operiren mit verschiedenen Wasserschichten. Beim Arbeiten mit Ammoniak tritt das Gas von oben in das Wasser ein, das durch die Hydrophanplatte austretende Ammoniak wird durch ständig strömendes Wasser fortgeführt; dadurch kann zugleich die Temperatur regulirt werden. Im Uebrigen arbeitet der Verfasser nach der Bunsen'schen Methode. Er findet mit zwei verschiedenen Apparaten den Diffusionscoëfficienten des Ammoniaks (d. h. das bei 760 mm Druck in einem Tag durch einen Wasserwürfel von 1 cm Kantenlänge diffundirende Volumen dividirt durch das unter gleichen Verhältnissen absorbirte Volumen) zu $K_t = 0{,}727\,(1 + 00126\,t)^2$, während Vogtländer mit Agargallerte $0{,}661\,(1 + 0019\,t)^2$ gefunden hatte. Mit Hülfe eines anderen Apparates bestimmt der Verfasser die Diffusionscoëfficienten von Wasserstoff und Kohlensäure in 2 proc. Agargelatine. Das durchdiffundirende Gas wird durch einen bei der Versuchstemperatur mit Wasserdampf gesättigten Luftstrom fortgeführt. Dauert der Versuch, wie beim Wasserstoff, mehrere Tage, so wird das Gas unter dem Agarpfropfen am Anfang und Ende analysirt. Verfasser findet für Wasserstoff bei 10° 3,75, während er früher bei Anwendung von Hydrophanplättchen für 16° 4,09 und für 21° 4,45 gefunden hatte. Für Kohlensäure ergiebt sich die Formel $K_t = 1{,}053\,(1 + 0{,}0103\,t)^2$. Die Exner'sche Regel, dafs sich die Diffusionsconstanten der verschiedenen Gase bei gleicher Temperatur umgekehrt proportional den specifischen Gewichten der Gase verhalten, stimmt nicht gut. Für Säuren, Basen und Salze gilt die Regel absolut nicht. *W. A. R.*

Hans Euler. Ueber die innere Reibung elektrolytischer Lösungen [2]). — In Analogie zu einer von Arrhenius aufgestellten Formel für die innere Reibung von Lösungsgemischen ergiebt sich die innere Reibung einer Elektrolytenlösung zu $H = S^x A^y K^y$, wo S, A und K die *Reibungsconstanten* des nicht dissociirten Salzes,

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 27, 227—249. — [2]) Daselbst 25, 536—542.

des Kations und des Anions, x und y die entsprechenden Concentrationen bedeuten. Für eine Normallösung mit dem Dissociationsgrade α geht die obige Gleichung über in $H = S^{(1-\alpha)} A^{\alpha} K^{\alpha}$. Unter der Annahme, dafs K und Cl, die gleiche Wanderungsgeschwindigkeiten besitzen, auch gleiche Coëfficienten der inneren Reibung aufweisen, lassen sich nun aus der letzteren Gleichung unter Zuhülfenahme einer analogen Formel für eine zweite Concentration die Werthe für die Reibungscoëfficienten des Kalium- und des Chlorions berechnen, und hieraus werden weiterhin die entsprechenden Constanten für eine gröfsere Anzahl positiver und negativer Ionen abgeleitet. Aus den Zahlen ergiebt sich, dafs elementare Ionen gleicher Beweglichkeit *stets* die Reibung gleichförmig beeinflussen. Der quantitative Zusammenhang beider Gröfsen ist gegeben durch die Formel $(A - 0{,}68)\ U = (K - 0{,}68)\ V$ = Const. = cr. 20, die für eine gröfsere Anzahl von Ionen bestätigt wurde. Völlige Ausnahmen von dieser Regel bilden die Ionen H˙ und OH′; dies führt Verfasser nach einer früher von ihm aufgestellten Hypothese darauf zurück, dafs allgemein bei der Spaltung der Moleküle eine Verbindung der Ionen mit dem Lösungsmittel eintritt, was jedoch nicht der Fall ist bei H˙ und OH. — Die sogenannte negative innere Reibung ist zurückzuführen auf die *überwiegende* Wirkung der *Elektrostriction*, die, wie auch äufsere Druckzunahme, die Reibung vermindert. *Kpl.*

Fil. Bottazzi. Untersuchungen über die innere Reibung einiger organischer Flüssigkeiten und einiger wässeriger Lösungen von Proteïnsubstanzen [1]. — Nach der Ostwald'schen Methode wurde die Viscosität einiger Flüssigkeiten bei 15 und 39° bestimmt. Es wurden die folgenden Viscositätscoëfficienten η ($\eta_{Wasser} = 1$) gefunden:

Untersuchte Flüssigkeit	η 15°	η 39
Norm. Hundeblutserum	2,0233	1,84
Blutserum eines nefrectomirten Hundes	2,1486	1,87
Lymphe eines Hundes	1,573	1,468
Milch	2,2	2,2

Kpl.

D. Konowaloff. Eine Methode zur Bestimmung der Wärmecapacität der Lösungen [2]. — Die Wärmecapacität der Salzlösungen

[1]) L'Orosi 20. 253—260, 289—297; Chem. Centr. 69, I, 83. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. 30, 353—355.

ist bedeutend niedriger als das arithmetische Mittel der Wärmecapacitäten der Componenten; verdünnte Lösungen haben sogar kleinere Capacität, als das in denselben enthaltene Wasser. Das gebräuchliche, von Thomsen herrührende Verfahren zur Bestimmung der Wärmecapacitäten besteht in der Verbrennung einer bestimmten Menge Wasserstoffs inmitten der Lösung und in der Messung der Temperaturerhöhung. Statt dessen schlägt nun Verfasser die Mischungswärme eines bestimmten Quantums concentrirter Schwefelsäure mit Wasser vor. Der dabei angewandte Apparat ist schon früher vom Autor beschrieben worden [1]). Um eine constante und reproducirbare Wärmemenge zu erzeugen, wendet der Verfasser das Hydrat $SO_3 + 2H_2O$ an, das bei 8,55° erstarrt. Zu demselben wird so viel Wasser zugesetzt, dafs die Lösung die Zusammensetzung $SO_3 + 6H_2O$ hat. Die dabei entwickelte Wärmemenge auf 1 g des Hydrats $SO_3 + 2H_2O$ ist nach zahlreichen Bestimmungen = 59,49 cal. Diese Neutralisationswärme kann auch zur Controle der Thermometer und des Wasserwerthes des Calorimeters dienen, da das Hydrat nach seinem Schmelzpunkte ganz genau controlirt werden kann (ein Ueberschufs von 0,2 Proc. Wasser drückt seinen Schmelzpunkt auf 1,5° herunter). *Tit.*

E. Biron. Ueber die Bestimmung der Wärmecapacität wässeriger Salzlösungen nach der Methode Konowaloff's [2]). — Der zur Wärmeerzeugung verwendete Apparat Konowaloff's besteht aus einem W-förmigen Gefäfs, dessen mittleren Theil eine gebogene enge Röhre von ungefähr 5 mm Durchmesser bildet, die beiden Schenkel dünnwandige Probirröhren sind. Der im mittleren Theile enthaltene Tropfen Quecksilber schliefst die in den Schenkeln befindliche Schwefelsäure und Wasser von einander ab. Die beiden Schenkel sind mit Kautschukstopfen verschlossen, die mit Glasröhren versehen sind. Das Rohr vom Schenkel, der die Schwefelsäure enthält, ist durch einen dickwandigen Schlauch mit einer theilweise in Quecksilber tauchenden Röhre verbunden. Durch mehrmaliges Versenken und Ausziehen dieser Röhre aus dem Quecksilber werden die beiden Flüssigkeiten vermischt. Zur Verwendung kam reine käufliche Schwefelsäure, deren Gehalt mit der Westphal'schen Waage = 96 Proc. Monohydrat bestimmt wurde. Die Menge des Wassers war so gewählt, dafs eine Lösung $H_2SO_4 . 5H_2O$ von der Wärmecapacität = 0,5764 zwischen 16 und 20° resultirte. Das Calorimeter war ein Platingefäfs von

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 25, 211; 30, 355. — [2]) Daselbst 30, 355—366.

550 ccm Inhalt. Als Schutzgefäfse dienten ein versilbertes Messinggefäfs und ein Zinkgefäfs, dessen doppelte Wände mit Wasser gefüllt waren. Der ganze Apparat befand sich in einem Eichenschranke mit vorderer Glaswand und einer Oeffnung in der oberen Wand, die die Axe des silbernen, mit einer Turbine bewegten Rührers enthielt. Die Ablesung des Thermometers geschah durch ein Fernrohr mit der Genauigkeit 1/500°. Die Kritik der möglichen Fehlerquellen zeigt, dafs nur derjenige bei der Ablesung des Thermometers in Betracht kommt (er beeinflufst die Gröfse der Wärmecapacität auf ± 0,0023°). Die Ausstrahlung wurde nach der Formel von Regnault-Pfaundler berechnet. — Zunächst wurde die Vermischungswärme Q von 1 g Schwefelsäure mit 0,8417 g Wasser ermittelt; $Q = 113,58$ cal. Alsdann wurden die specifischen Wärmen sorgfältig dargestellter Salzlösungen bestimmt. In der folgenden Tabelle sind Mittelwerthe der Wärmecapacität C und die mittleren Fehler ξ der summirten Wasserwerthe des Calorimeters, Mischgefäfses und Thermometers angeführt:

$KCl . nH_2O$.			
$n = 200$	$t_0^0 - t^0 = 17,6$ bis 19,4	$C = 0,9736$	$\xi = 0,0006$
400	18,2 „ 20,0	0,9853	0,0004
800	18,2 „ 20,0	0,9931	0,0003
1600	18,1 „ 19,8	0,9964	0,0005
$NaCl . nH_2O$.			
200	18,0 „ 19,8	0,9798	0,0005
400	18,2 „ 20,0	0,9887	0,0005
800	18,1 „ 19,9	0,9937	0,0003
$KNO_3 . nH_2O$.			
200	17,9 „ 19,7	0,9697	0,0010
400	18,3 „ 20,0	0,9837	0,0006
800	18,2 „ 20,0	0,9913	0,0006
$NaNO_3 . nH_2O$.			
200	18,2 „ 20,0	0,9758	0,0004
400	18,2 „ 20,0	0,9869	0,0006
800	18,3 „ 20,1	0,9928	0,0004
1600	18,2 „ 20,0	0,9957	0,0004

Die Methode gestattet also die Bestimmung der mittleren Wärmecapacitäten in kleinen Temperaturintervallen, bezogen auf die Wärmecapacität des Wassers bei derselben Temperatur, als Einheit. Als Vorzüge derselben seien ihre Einfachheit und Genauigkeit der Resultate zu bezeichnen. Letztere könnte durch Anwendung eines Mischgefäfses aus Platin noch erhöht werden. *Tit.*

J. W. Brühl. Ueber die Ursachen der dissociirenden Kraft der Lösungsmittel[1]. — Beim Vergleiche der Dissociationsfähigkeit von Wasser, sauerstoffhaltigen und sauerstofffreien organischen Lösungsmitteln hatte sich gezeigt, dafs das Wasser — die sauerstoffreichste Verbindung — diese Eigenschaft in sehr hohem Mafse besitzt; gleichzeitig weist es die stärkste Polymerisation auf. Beide Eigenschaften ordnen sich im Grofsen und Ganzen nach dem Sauerstoffgehalt; sauerstofffreie Körper zeigen sie überhaupt nicht. Diese besitzen auch eine kleine Dielektricitätsconstante, die anderen Stoffe dagegen sind gute Dielektrica. Die dielektrische Wirkung verhindert den Ladungsausgleich der Ionen. Ihr mufs eine chemische Ursache zu Grunde liegen, als welche — aus den angeführten Gründen — der Sauerstoff angesprochen wird. — Dafs die associirenden und dissociirenden Eigenschaften nicht nur den sauerstoffhaltigen Stoffen vorbehalten sind, ist wahrscheinlich; auch solche Elemente werden sie zeigen, die sich in Bezug auf stufenweise anwachsendes Verbindungsstreben — Valenzwechsel — dem Sauerstoff an die Seite stellen. Dies aber trifft für den Stickstoff zu und es ist das Ammoniak dem Wasser zu vergleichen, da es ein gutes Dielektricum und wahrscheinlich polymerisirt ist. Ebenso wenig wie bei den sauerstoffhaltigen Stoffen wird auch bei den Stickstoffverbindungen zwischen Dissociationsfähigkeit und Stickstoffgehalt Proportionalität herrschen. Es sind nun in der That verschiedene Verbindungen mit dreiwerthigem Stickstoff — NH_3, Nitrile, Anilin — gute Dielektrica und gute Dissociationsmittel; das Gleiche ist von der wasserfreien Blausäure zu vermuthen. Wahrscheinlich verhalten sich auch andere ungesättigte Verbindungen, z. B. PCl_3 und $AsCl_3$ ähnlich; doch ist der Mangel an Sättigung nicht ausschlaggebend, wie aus dem gänzlich abweichenden Verhalten von Schwefelkohlenstoff (zweiwerthiger Schwefel) und den Olefinen hervorgeht. — Ueberhaupt scheint Kohlenstoff in der angegebenen Richtung wenig wirksam zu sein. *Kpl.*

Ernst Cohen. Experimentaluntersuchung über die Dissociation gelöster Körper in Alkohol-Wassergemischen[2]. — Das bis zur Aufnahme der vorliegenden Untersuchung vorhandene geringe Material zur Beurtheilung der Dissociation von Elektrolyten in rein alkoholischer und alkoholisch-wässeriger Lösung wird vom Verfasser einer eingehenden Besprechung unterzogen, wobei sich zeigt, dafs auch hier bei starken Elektrolyten das Ostwald'sche

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 27, 319—322. — [2]) Daselbst 25, 1—45.

und das van 't Hoff-Rudolphi'sche Verdünnungsgesetz vollständig versagt. Um in systematischer Weise die Dissociation in alkoholischen Lösungen festzustellen, wurden die *Leitfähigkeiten von Kaliumjodidlösungen* verschiedener Concentration und mit wechselndem Alkoholgehalt bei 18° bestimmt. Zur Messung diente das Kohlrausch'sche Verfahren, doch mufsten wegen der hohen Widerstände ein Rheostat mit Chaperon'scher Wickelung und ein Condensator benutzt werden. Da die platinirten Elektroden eine Oxydation des Alkohols und damit eine zeitliche Aenderung des Widerstandes der Flüssigkeiten bewirkten, so wurden die verschiedenen Verdünnungen aufserhalb des Widerstandsgefäfses hergestellt. Die Resultate der Messungen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Leitfähigkeit von Jodkalium in Alkohol-Wassergemischen.

Verdünnung in Litern	100 Proc. Alkohol	90 Proc.	80 Proc.	60 Proc.	40 Proc.	20 Proc.	0 Proc.
64	26,1	26,9	30,9	34,5	42,5	—	113,9
128	29,2	29,9	32,2	35,5	43,5	66,2	116,3
256	31,8	32,2	33,2	36,0	43,7	66,7	117,9
512	34,4	34,2	34,1	36,7	44,3	67,5	119,6
1024	36,0	35,4	34,5	37,2	44,7	68,4	120,3
2048	36,3	36,1 (?)	35,0	37,7	45,0	69,3	121,2
4096	—	—	—	—	—	69,5	121,4

Hieraus folgt zunächst, dafs bei Zusatz von Wasser zu einer hochprocentigen äthylalkoholischen Lösung von Jodkalium je nach der Concentration des Salzes die molekulare Leitfähigkeit erhöht oder erniedrigt werden kann. In verdünnten alkoholisch-wässerigen Lösungen dagegen (bis etwa 50 Proc. Alkohol) wird die molekulare Leitfähigkeit durch Alkoholzusatz stets herabgesetzt und zwar ist der Einflufs des Alkoholgehaltes unabhängig von der Salzconcentration, d. h. man kann die Leitfähigkeit solcher Lösungen aus derjenigen der äquivalenten wässerigen Lösung durch Multiplication mit einem für jeden Alkoholgehalt constanten Factor ermitteln, der nur wenig von der Temperatur abhängig ist. Dieser letztere Satz konnte auch an älteren Messungen der Leitfähigkeit von Natriumchlorid, Kaliumchlorid und Salzsäure verificirt werden, doch ist er wohl zunächst auf starke Elektrolyte einzuschränken. Gilt dieser Satz, so lassen sich auch analog die Grenzwerthe der molekularen Leitfähigkeit in wässerig

alkoholischen Lösungen berechnen und hieraus würde ohne Weiteres folgen, dafs der Dissociationsgrad in äquivalenten wässerigen und verdünnten alkoholischen Lösungen denselben Werth hat. Demnach gilt bei den letzteren das Verdünnungsgesetz nur dann, wenn es auch auf die rein wässerigen Lösungen anwendbar ist. Da nun aber aus verschiedenen Thatsachen gefolgert werden mufs, dafs in alkoholischen Lösungen der Dissociationsgrad des Elektrolyten ein anderer ist als in wässerigen Lösungen, so hält der Verfasser es für zweckmäfsiger, die obige Folgerung der Gleichheit des Dissociationsgrades aufzugeben, zu Gunsten der Annahme, dafs in alkoholisch wässerigen Lösungen die elektrische Leitfähigkeit kein ganz richtiges Mafs für den Dissociationsgrad ist. *Kpl.*

Paul Rohland. Ueber einige Reactionen in Methylalkohol und Aceton [1]). — Methylalkohol ist zum Studium des Verlaufes von Ionenreactionen besonders geeignet, da sowohl sein Lösungsvermögen für Salze wie auch seine Ionisationsfähigkeit in der Mitte stehen zwischen den gleichen Eigenschaften des Wassers und des Aethylalkohols. Der Verfasser bespricht die Fällung von *Cuprorhodanid* aus methylalkoholischer Lösung von Cuprisalzen durch Rhodansalze, sowie die Fällung von *Baryumchromat*. — Von Interesse ist es, dafs aus acetonischen Lösungen von *Quecksilberchlorid* und *Jodkalium* das Kaliumchlorid, aus acetonischen Lösungen von *Cadmiumbromid* und Jodkalium das Kaliumbromid gefällt wird, während in Wasser Quecksilberjodid resp. Cadmiumjodid ausfallen. Mafsgebend hierfür sind die verschiedenen *Löslichkeitsproducte* der Stoffe in den verschiedenen Lösungsmitteln. *Kpl.*

Stöchiometrie fester Körper.

Rudolf Schenck. Untersuchungen über die krystallinischen Flüssigkeiten [2]). — In den bekannten flüssigen Krystallen des p-Azoxyanisols, des Cholesterylbenzoates u. s. w. liegt ein Fall von physikalischer Isomerie zwischen der anisotropen und der isotropen Form vor. Der Umwandlungspunkt entspricht einem gewöhnlichen Schmelzpunkte. Die physikalische Isomerie kann beruhen entweder auf verschiedener Molekulargröfse der beiden Modificationen oder auf verschiedener Anordnung gleicher Moleküle. Für letztere Auffassung sprechen gewisse Beobachtungen

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 18, 322—326; Chemikerzeit. 22, 1078—1079. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 25, 337—352.

von Küster und Schaum. Um eine Entscheidung über die Molekulargröfse der flüssigen Krystalle treffen zu können, bedient sich der Verfasser der Methode von Ramsay und Shields zur Messung der molekularen Oberflächenenergie. Bei verschiedenen Temperaturen ausgeführte Dichtemessungen ergaben eine plötzliche Aenderung bei dem Umwandlungspunkte. Der Uebergang der anisotropen in die isotrope Phase ist analog wie das Schmelzen durch eine Volumzunahme charakterisirt. Die Oberflächenspannung wurde durch Messung der capillaren Steighöhe nach Ramsay in etwas modificirter Form bestimmt. Verfasser stellt in Uebertragung des Ramsay'schen Satzes auch auf anisotrope Flüssigkeiten die Regel auf, dafs bei zwei Flüssigkeitsarten die Molekulargewichte gleich sind, wenn die molekularen Oberflächenenergien und ihre Temperaturcoëfficienten keine Differenzen aufweisen. Die Anwendung dieses Satzes ergab, dafs die beiden Modificationen krystallinischer Flüssigkeiten ihre Verschiedenheit nicht einer verschiedenen Molekulargröfse verdanken. Schliefst man ferner von den flüssigen auf feste Krystalle, so folgt, dafs das Molekulargewicht der festen Phase nicht gröfser zu sein braucht als das der flüssigen und gasförmigen, wie sich ja auch aus dem Studium isomorpher Mischungen ergeben hat[1]). Eine weitere Analogie zwischen Umwandlung von anisotroper in isotrope Phase und Schmelzen zeigt sich auch in der molekularen Gefrierpunktserniedrigung. Nach van 't Hoff ist diese:

$$\Delta = 0{,}02 \frac{T^2}{u},$$

wobei T die absolute Umwandlungstemperatur und u die Umwandlungswärme bezeichnen. Verfasser hat Δ und u für das p-Azoxyanisol bestimmt. Die mittlere molekulare Depression betrug 750,2, die Wärmetönung $u = 4{,}42$ cal. Die beobachteten Gefrierpunktserniedrigungen waren sehr beträchtlich, so brachten 0,15 g Oxalsäurediäthylester in 9,28 g Azoxyanisol eine Erniedrigung des Umwandlungspunktes um annähernd 8° hervor. Dagegen bewirkte die Auflösung von den ebenfalls flüssige Krystalle bildenden Substanzen p-Azoxyphenetol und Cholesterylbenzoat in p-Azoxyanisol eine Erhöhung des Umwandlungspunktes, die mit dem nach der Mischungsregel für isomorphe Mischungen berechneten Werthe gut übereinstimmte. Damit ist Isomorphismus auch bei flüssigen Krystallen festgestellt. Endlich hat Verfasser noch den Einflufs des Druckes auf den Umwandlungspunkt berechnet:

[1]) Küster, JB. f. 1895, S. 168; Fock, JB. f. 1895, S. 170.

1 Atm. erhöht den Punkt um 0,076°. Um ihn um 1° zu erhöhen, ist also ein Druck von etwa 13,2 Atm. nöthig. *W. H.*

Rudolf Schenck. Untersuchungen über die krystallinischen Flüssigkeiten. II. Innere Reibung[1]). — Die Viscosität der flüssigen Krystalle ist bisher noch nicht gemessen worden. Verfasser hat diese Gröſse nach der bekannten Ausfluſsmethode bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Als Vergleichsflüssigkeit diente Benzol. Die Curve für das Cholesterylbenzoat ergiebt, daſs die Zähigkeit für die anisotrope und isotrope Form mit der Temperatur abnimmt. Beim Umwandlungspunkt findet ein deutlicher Sprung statt. Die anisotrope Form weist beim Ausflieſsen eine merkwürdige Structur auf, indem abwechselnd trübe und weniger trübe Schichten sich regelmäſsig über einander lagern. Bei dem p-Azoxyanisol zeigt sich die sonderbare Erscheinung, daſs die anisotrope Modification bedeutend weniger zähe ist als die isotrope. Obgleich also ihr Beständigkeitsintervall bei beträchtlich tieferen Temperaturen liegt, sind die flüssigen Krystalle des p-Azoxyanisols viel beweglicher als die isotrope Flüssigkeit. *W. H.*

A. Heydweiller. Ueber Schmelzpunktserhöhung durch Druck und den continuirlichen Uebergang vom festen zum flüssigen Aggregatzustand[2]). — Damien und Demerliac haben bei einigen Substanzen gefunden, daſs der Schmelzpunkt nicht proportional dem Drucke steigt, sondern weit langsamer, und daſs er ferner bei verhältniſsmäſsig niedrigen Drucken ein Maximum erreicht. Diese Beobachtungen stehen mit der Theorie, sowie mit Untersuchungen von Amagat und Barus im Widerspruch. Verfasser hat die Resultate in der Weise nachgeprüft, daſs er die betreffenden Substanzen in beiderseits geschlossenen Röhren bis zu deren Springen erwärmte. Die höchste beobachtete Schmelzpunktserhöhung fand sich beim Diphenylamin, nämlich 70°, was einem Drucke von 3500 Atm. entspricht. Die Ergebnisse von Damien und Demerliac bestätigten sich nicht. Verfasser hoffte bei diesen Versuchen einen experimentellen Nachweis für die Existenz eines kritischen fest-flüssigen Zustandes führen zu können. Dies gelang jedoch nicht, auch nicht in weiteren Versuchen, bei denen durch einen Abschluſs von geschmolzenem Kalium-Natriumnitrat innerhalb der Röhre der Druck noch weiter vermehrt wurde. Jedoch ergab sich beim Menthol eine merkwürdige Erscheinung, die auf Analogie mit dem kritischen Zustande hinwies: Das Menthol kann in einer wasserhellen und einer milchigen Form erstarren. Beide

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 27, 167—171. — [2]) Ann. Phys. 64, 725—734.

bilden sich unter Contraction, beide sind anisotrop, jedoch kann bei der wasserhellen Modification die Wirkung auf das polarisirte Licht verschwinden. Die wasserhelle Form ist metastabil und geht mit der Zeit in die milchige über. Sie bildet ferner eine scharfe, concave Trennungsfläche gegen die Flüssigkeit. Läfst man nun Menthol schmelzen und bringt die Röhre mit ihrem unteren Theile in Wasser von 10°, so erstarrt ein Theil zu der wasserhellen Modification, die Trennungsfläche schreitet fort, verschwindet aber allmählich, je mehr sie in den wärmeren Theil der Röhre gelangt. Sie ist dann auch nicht mehr mit dem Polarisationsapparate nachzuweisen. Es scheint hier also eine ähnliche Erscheinung aufzutreten, wie sie bekanntlich für den Uebergang von der flüssigen zur gasförmigen Phase an der Kohlensäure beobachtet wurde. Während es sich aber in diesem Falle um ein stabiles Gleichgewicht handelt, trifft das für das Menthol nicht zu, da sowohl die unterkühlte Flüssigkeit, wie die wasserhelle, feste Phase sich allmählich in die milchige, feste Modification umwandeln. *W. H.*

G. Tammann. Ueber die Grenzen des festen Zustandes. II.[1]). — Verfasser hat neue Versuche über den Einflufs des Druckes auf den Schmelzpunkt angestellt. Die zu untersuchende Substanz wurde in einer Glasröhre in den Druckapparat gebracht und bei constanter Temperatur der Druck geändert. Trat Schmelzung ein, so äufserte sich dies in einer plötzlichen Aenderung des Manometerstandes. Verfasser beschreibt im Einzelnen die Versuche an Benzol, Dimethyläthylcarbinol, Trimethylcarbinol, Tetrachlorkohlenstoff, Nitrobenzol, Benzophenon und Phosphor. Der Druck wurde bis zu 3500 Atm. pro Quadratcentimeter gesteigert. Es zeigte sich, dafs alle Schmelzcurven sich zur Druckaxe krümmen. In dem folgenden Capitel wird die Nichtexistenz eines kritischen Punktes zwischen flüssigem und krystallisirtem Zustande theoretisch discutirt. Hinsichtlich der mathematischen Behandlung sei auf das Original verwiesen. Aus den erhaltenen Curven folgt auch, dafs der von Ostwald angenommene primäre Uebergang in die metastabile Phase nicht stattfindet. Die von Heydweiller (s. vorstehendes Referat) beschriebene Beobachtung am Menthol dürfte auf Verunreinigungen des Menthols zurückzuführen sein, die in der Schmelze gelöst blieben. Bei mehrfach umkrystallisirten Präparaten tritt die Erscheinung nicht mehr auf. Um ein Mafs für die Stabilität unterkühlter Flüssigkeiten zu gewinnen,

[1]) Ann. Phys. 66, 473—498; vgl. JB. f. 1897, S. 109.

setzt Verfasser sie der Kernzahl pro Zeit- und Volumeneinheit umgekehrt proportional. Diese beträgt beim absoluten Gleichgewicht 0, wird beim Uebergang in ein stabileres Gebiet endlich grofs und wächst rasch mit der weiteren Entfernung von der Grenzcurve. Dementsprechend mufs die Stabilität von unendlich grofs auf endliche Werthe sinken. Bei dem Uebergang flüssig-fest nimmt nun, wie sich gezeigt hat, die Kernzahl zunächst zu, mit wachsender Unterkühlung ab und erreicht schliefslich Werthe ähnlich denen beim Schmelzpunkt. Dementsprechend sinkt die Stabilität beim Ueberschreiten des Schmelzpunktes unter constantem Drucke zunächst von unendlich auf endliche, schnell kleiner werdende Werthe bis zu einem Minimum, steigt dann bei weiterer Unterkühlung stark an, so dafs man bei tiefen Temperaturen einen zweiten Schmelzpunkt zu erwarten hat. *W. H.*

Adolf Heydweiller. Erwiderung auf Herrn G. Tammann's Bemerkung [1]). — Verfasser bestreitet, dafs der Grund der von ihm beobachteten Erscheinung am Menthol auf Verunreinigungen der Substanz beruht, wie Tammann annimmt (s. vorstehendes Referat). Auch mehrfach umkrystallisirte Präparate zeigten das gleiche Verhalten. Auch ist nicht einzusehen, warum durch Auflösung von Fremdstoffen in der flüssigen Phase die Grenzschicht zum Verschwinden gebracht werden sollte. Die von Tammann erhaltenen Schmelzcurven bilden lediglich eine Bestätigung der Ansichten des Verfassers. Die theoretischen Einwände gegen die Existenz eines kritischen fest-flüssigen Zustandes enthalten einige Irrthümer. *W. H.*

J. Traube. Ueber Molekulargewichte fester Stoffe [2]). — Verfasser hat früher [3]) gezeigt, dafs die Gesetze von Boyle, Gay-Lussac und Avogadro für den gasförmigen und flüssigen Zustand gelten. In beiden Fällen gilt die Gleichung: $V_m = \sum n C + \Phi$, das Molekularvolumen ist gleich der Summe der Atomvolume plus dem molekularen Covolumen. Die Atomvolume sind beide Male gleich grofs, das Covolumen beträgt für Gase (760 mm Druck, 0°) 22 300, für Flüssigkeiten 24,5 ccm. Dafs in letzterem Falle das Covolumen so viel kleiner ist als bei Gasen, beruht nicht auf Association, sondern auf der stärkeren Anziehung der Molekeln, die für Flüssigkeiten einen Druck von 910 Atm. ergiebt. Verfasser untersucht in vorliegender Abhandlung die Volumverhältnisse bei festen Körpern. Eine Bestimmung des Atomvolumens der Methylen-

[1]) Ann. Phys. 66, 1194—1195. — [2]) Ber. 31, 130—137. — [3]) JB. f. 1896, S. 16.

gruppe aus einer grofsen Anzahl Verbindungen liefert den Werth 16,66, während er aus flüssigen Substanzen zu 16,2 gefunden wurde. Das Atomvolumen ist in allen drei Aggregatzuständen gleich grofs. Verfasser berechnete unter dieser Annahme die Covolumina für eine Anzahl fester organischer Körper. Es resultirte in allen Fällen ungefähr die Hälfte des für Flüssigkeiten gefundenen Werthes 25,9 ccm. Die Verkleinerung des Covolumens kann aber jetzt nicht mehr auf Anziehung der Molekeln zurückgeführt werden, sondern mufs ihren Grund haben in einer Association der Molekeln, wie es auch z. B. bei hydroxylhaltigen Flüssigkeiten zutraf. Daraus ergiebt sich, dafs die untersuchten festen organischen Körper doppelte Molekulargröfse besitzen. Dafür sprechen auch die Beobachtungen Walden's[1]), dafs den inactiven Formen organischer Säuren das gleich grofse Volumen zukommt wie den activen Componenten. Diese müssen also ebenfalls doppelte Molekulargröfse besitzen. Unter dieser Annahme ist also das Covolumen für den festen Zustand ebenso grofs wie für den flüssigen. Die Avogadro'sche Regel gilt auch für den festen Zustand. Für die anorganischen festen Körper, deren Atomvolumina nicht so genau festgestellt werden können, lassen sich die Schlüsse nicht mit gleicher Sicherheit wie für die organischen Substanzen ziehen. Jedoch folgt aus einer Reihe Werthe für anorganische Salze, dafs die zweiionigen Salze meist doppelte, die dreiionigen einfache Molekulargröfse besitzen. Die Resultate stimmen gut mit den wenigen bisher vorliegenden Resultaten für die Molekulargröfse fester Substanzen überein, die auf anderem Wege (feste Lösungen, Dampfdichte) gewonnen wurden. *W. H.*

A. Fock. Ueber die Molekulargewichtsbestimmung fester Körper[2]). — Verfasser bekämpft die Ansicht J. Traube's (siehe vorstehendes Referat), zur Erklärung der Verkleinerung des Covolumens beim Uebergang in den festen Zustand Association annehmen zu müssen. Man hat zu unterscheiden zwischen amorphen und krystallisirten festen Stoffen. Nur der amorphe Zustand stellt die continuirliche Fortsetzung der flüssigen Phase dar. Dagegen ist die Umwandlung einer Flüssigkeit in einen Krystall stets ein discontinuirlicher Vorgang, bei dem die regelmäfsige Anordnung der kleinsten Theile von entscheidendem Einflufs auf das eingenommene Volumen sein wird. Im Allgemeinen nimmt der regelmäfsig orientirte Körper weniger Volumen ein als der regellos gelagerte amorphe. Des Weiteren sucht Verfasser die Hin-

[1]) JB. f. 1896, S. 150. — [2]) Ber. 31, 506—508.

weise J. Traube's auf die mit seinen Untersuchungen übereinstimmenden Beobachtungen anderer Forscher als unzulässig zu erweisen. *W. H.*

J. Traube. Ueber die Molekulargewichtsbestimmung fester Stoffe. Erwiderung an Herrn Fock[1]). — Gegenüber den Einwänden von Fock (s. vorstehendes Referat) beruft sich der Verfasser nochmals auf die Uebereinstimmung seiner Resultate mit kryoskopischen, ebullioskopischen und Dampfdichtebestimmungen, die sich mit Fock's Annahme der einfachen Molekulargröfse fester Stoffe nicht in Einklang bringen lassen. Dafs die Association bei der Verminderung des Molekularvolumens von beträchtlichem Einflufs ist, folgt auch daraus, dafs die Volumverminderung beim Uebergang in die krystallisirte Phase abnimmt mit wachsendem Associationsgrade der Flüssigkeit. Ferner wird noch einmal das Verhalten der racemischen Verbindungen betont, die bei Annahme einfacher Molekulargröfse eine unerklärliche Ausnahme für den Werth des Covolumens bilden würden. Gegen die Anwendung des Vertheilungssatzes, wie sie Fock zur Bestimmung der Molekulargröfse fester Körper vornimmt, spricht der Umstand, dafs die Nernst'sche Theorie gerade für starke Elektrolyte in der von Fock gemachten Erweiterung nicht gilt. Zum Schlufs wird auf die Besprechung der Methoden des Verfassers in dem Buche von Biltz, „Die Praxis der Molekelgewichtsbestimmung" verwiesen. *W. H.*

A. Fock. Ueber die Molekulargewichtsbestimmung fester Körper[2]). — Verfasser erkennt die Kritik von J. Traube als sachlich richtig an, betont aber, dafs die widerlegten Ansichten gar nicht von ihm selbst herrührten, sondern nur von J. Traube mifsverständlich dafür gehalten wurden. Wenn die Volumverminderung beim Uebergang in die krystallisirte Phase auch durch die regelmäfsige Anordnung der kleinsten Theile erklärt werden könne, so folge aus der Form des ursprünglichen Satzes, dafs auch andere Factoren möglicher Weise von Einflufs sein könnten (also auch die Association. Anm. d. Ref.). *W. H.*

G. Wulff. Ueber Wachsthums- und Auflösungsgeschwindigkeit der Krystalle[3]). — Verfasser prüfte experimentell den Satz, dafs Wachsthums- und Auflösungsgeschwindigkeit der Krystalle reciproke Erscheinungen und den gleichen Gesetzen unterworfen seien. Zunächst wurde der Einflufs der störenden „Concentrationsströmungen" auf die Krystallisation des Zinkammoniumsulfates in

---

[1]) Ber. 31, 1081—1083. — [2]) Daselbst, S. 1610—1611. — [3]) Zeitschr. Kryst. 30, 309—311.

der Weise festgestellt, dafs die nach der Schlierenmethode beobachteten Erscheinungen photographisch fixirt wurden. Verfasser gelangt zu folgenden Resultaten: 1. Die Krystalle wachsen regelmäfsiger bei schwächeren Concentrationsströmen (schwächerer Uebersättigung) als bei stärkeren. 2. Die Concentrationsströmungen suchen den Krystall abzurunden. 3. Wenn die Concentrationsströmungen wegen des abnehmenden Uebersättigungsgrades verschwunden sind, so hört das Wachsen des gegebenen Krystalles auf. 4. Die Wachsthumsgeschwindigkeiten der Flächen hängen auch von der Gröfse der Neigungswinkel derselben zum Horizonte in der Mutterlauge ab. Verfasser bestimmte sodann die Wachsthumsgeschwindigkeit von Zinkammoniumsulfat in der Lösung des isomorphen Mohr'schen Salzes. Aus den nach bestimmten Zeiten entstandenen Krystallen wurden Schnitte hergestellt, die mit rothem Blutlaugensalz gefärbt wurden. Hierbei erhielt die Hülle des Eisenammoniumsulfates eine blaue, der Kern des Zinkammoniumsulfates eine gelbe Färbung, so dafs die Grenze zwischen beiden Schichten sehr deutlich sichtbar war. In analoger Weise wurden mit zu wenig gesättigten Mutterlaugen die Auflösungsgeschwindigkeiten festgestellt. Hierbei ergab sich, dafs Auflösung und Wachsthum durchaus nicht reciprok sind, sondern mit ganz verschiedenen Geschwindigkeiten verlaufen. Selbst bei scharfen Unterschieden in den Wachsthumsgeschwindigkeiten tritt kein solcher bei den Auflösungsgeschwindigkeiten der Krystallflächen auf. Als Erklärung für die Abweichung nimmt Verfasser das Entstehen von Aetzfiguren bei der Auflösung des Krystalles an. Endlich sucht Verfasser theoretisch zu begründen, dafs die Wachsthumsgeschwindigkeiten der Krystallflächen ihren Capillarconstanten bezüglich der Mutterlauge proportional sind. *W. H.*

G. Tammann. Ueber die Abhängigkeit der Zahl der Kerne, welche sich in verschieden unterkühlten Flüssigkeiten bilden, von der Temperatur[1]. — Unterkühlt man ein gröfseres Volumen Flüssigkeit längere Zeit, so müssen sich stets an mehreren Punkten Krystalle ausscheiden. Jedem Krystallisationscentrum entspricht ein Kern. Die Krystallisation ist aufser von der Kernzahl noch von der Krystallisationsgeschwindigkeit abhängig. Beide Gröfsen nehmen mit steigender Unterkühlung zu, erreichen ein Maximum und werden, wenn die Flüssigkeit ein sogenannter „amorpher fester“ Stoff, ein Glas, wird, gleich Null. Im Einzelnen verlaufen beide Curven verschieden. Die Kernzahl ist selbst unter den

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 25, 441—479.

günstigsten Bedingungen im Vergleich mit der Anzahl der Molekeln gering. Aus den meisten Flüssigkeiten scheiden sich zugleich Kerne mehrerer polymorpher Krystallarten ab. Jede Art von Kernen hat eine besondere Maximaltemperatur. Um die Kernzahl festzustellen, bringt der Verfasser die in ein Röhrchen eingeschlossene, geschmolzene Substanz einige Minuten in ein Kühlbad (Exposition), dann in ein Bad, dessen Temperatur einer gröfseren Krystallisationsgeschwindigkeit entspricht (Entwickelung) und zählt die Krystallkügelchen unter der Lupe oder dem Mikroskop. Ausführlich wird Betol und Piperidin untersucht. Die Lage des Maximums der Kernzahl ändert sich mit dem Volumen der Substanz und der Expositionsdauer nicht, durch Zusätze löslicher oder fester, pulverförmiger Substanzen wenig. Dagegen wird die Kernzahl durch Zusätze ganz verschieden beeinflufst, und zwar jede Kernart anders. Der grofse Einflufs der suspendirten festen Körnchen erinnert an die Nebelbildung von Staubtheilchen; doch ist dort die Natur des Staubes irrelevant, hier von grofser Bedeutung. Als Krystallisationskerne wirken die Pulvertheilchen nicht; die Kernbildung geht zwischen den Pulvertheilchen vor sich. Belichtung oder die Einwirkung eines starken magnetischen Feldes sind ohne Einflufs auf die Kernzahl. Die Maximaltemperatur der Kernzahl kann für die stabilste Modification (mit dem höchsten Schmelzpunkte) oder für eine labile am höchsten liegen; auch braucht die Krystallisationsgeschwindigkeit der stabilen Form nicht die gröfste zu sein. Gelegentlich finden sich drei Modificationen neben einander. 140 organische Stoffe werden oberflächlich untersucht. 14 Proc. liefsen sich gar nicht unterkühlen, ein Drittel nur einige Secunden, ein Drittel konnten nach schneller Unterkühlung als Gläser erhalten werden. Bei geeigneterer Abkühlung glaubt Verfasser, alle Substanzen in den Glaszustand überführen zu können. Ein deutlicher Zusammenhang zwischen Unterkühlungsvermögen und Constitution läfst sich nicht erkennen. Anorganische Substanzen lassen sich mit wenigen Ausnahmen nicht unterkühlen (Schwefel, Arsenig- und Borsäureanhydrid und Mineralien; bei letzteren ist aber die Constitution der Gläser unsicher). Bei Temperaturen oberhalb des „zweiten Schmelzpunktes" ist die krystallinische Modification stabiler, unterhalb aber das Glas. Die Maxima der Kernzahlen liegen stets in dem Temperaturintervall, innerhalb dessen die Krystallisationsgeschwindigkeit mit fallender Temperatur abnimmt. Die Beobachtungen des Verfassers führen zu einer sicheren Methode, labile Krystallmodificationen zu erhalten. *W. A. R.*

F. W. Küster. Ueber die Krystallisationsgeschwindigkeit [1]. — Im Gegensatz zu den Resultaten von Gernez und Moore ist Tammann [2]) der Ansicht, dafs die Krystallisationsgeschwindigkeit unabhängig von dem Grade der Unterkühlung ist, während nach den Beobachtungen der beiden erstgenannten Forscher Proportionalität besteht. Die Unterschiede in den Beobachtungen sucht Tammann auf Unreinheiten der angewandten Substanzen bezw. verschiedene Lagerung der Krystalle bei verschiedener Unterkühlung zurückzuführen. Er geht dabei aus von der Annahme, dafs unabhängig vom Grade der Unterkühlung an der Grenze zwischen fester und flüssiger Phase Schmelztemperatur vorhanden ist. Nach Ansicht des Verfassers ist dies unmöglich, da sonst dort Gleichgewicht vorhanden wäre, während doch in der That die Ausscheidung weiter vor sich geht. Dazu mufs aber die Lösung auch an der Grenzschicht übersättigt, d. h. unterkühlt sein. Sei nun die Schmelztemperatur T^0, die der unterkühlten Lösung $(T-1)^0$, so wird in dem Zeitinkrement t nur aus der nächsten dünnen Schicht Abscheidung erfolgen, weil die weiter entfernten Schichten wegen der Kürze der Zeit ihre kältesten Theilchen nicht bis an den Krystall heranbringen können. Die Temperatur der Anwachsschichte steigt dabei auf T^0. Im darauf folgenden Zeitinkremente t_2 fliefst die in t_1 gebildete Wärme über das Temperaturgefälle von 1^0 wieder ab, das Anfangsstadium ist wieder erreicht. Die Gröfse der in der Zeit $t_1 + t_2$ gebildeten Anwachsschicht bestimmt die Krystallisationsgeschwindigkeit. Sei jetzt die Unterkühlung 2^0, so wird zwar die Abscheidung in derselben Zeit erfolgen, während die Temperatur der Krystalle wieder auf T^0 steigt, jedoch mufs die Anwachsschicht doppelt so dick sein wie im ersten Falle, da doppelt so viel Wärme entstehen mufs, um dieselbe Masse um das Doppelte der Temperatur zu erhöhen. Da das Temperaturgefälle auch doppelt so grofs ist als im ersten Falle, kann die Wärmemenge wieder in der gleichen Zeit t_2 wie oben abfliefsen. In derselben Zeit $t_1 + t_2$ ist also eine doppelt so grofse Anwachsschicht wie vorhin entstanden, d. h. es herrscht Proportionalität zwischen Unterkühlung und Krystallisationsgeschwindigkeit. Dafs bei grofser Unterkühlung die Gröfse nahezu constant wird, könnte darauf beruhen, dafs die Aufnahmefähigkeit der Krystallfläche für neue Partikelchen begrenzt ist und nur bei kleinerer Unterkühlung der Krystall proportional der Anzahl der Molekeln wächst. Ist das Maximum erreicht, so wird die Krystallisationsgeschwindigkeit

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 25, 480—482. — [2]) JB. f. 1897, S. 112.

constant bezw. allmählich kleiner. Hierfür scheinen in der That einige Beobachtungen von Tammann zu sprechen. *W. H.*

G. Tammann. Ueber die Krystallisationsgeschwindigkeit. II.[1]). — Die Krystallisationsgeschwindigkeit hängt von der Unterkühlung in vierfach verschiedener Weise ab: Im Gebiete *A* beginnt sie vom Nullwerthe an schneller als die Unterkühlung zu steigen. Im Gebiete *B* (etwa 5 bis 20° Unterkühlung) findet Proportionalität statt. Im Gebiete *C* bleibt ein constanter, von der Unterkühlung unabhängiger Werth bestehen. Bei noch stärkerer Unterkühlung endlich im Gebiete *D* nimmt die Krystallisationsgeschwindigkeit allmählich ab. Die Structur der Krystalle ist in den verschiedenen Gebieten durchaus von einander verschieden. In *A* bilden sich flächenreiche, nach allen Richtungen orientirte Krystalle. Die Krystallisationsgeschwindigkeit ist hier nicht meſsbar, da die Grenze zwischen fester und flüssiger Phase zu unregelmäſsig ist und die Geschwindigkeit mit der relativen Lage der Krystallaxe zur Axe des Krystallisationsrohres wechselt. In *B* entstehen durchsichtige Säulen parallel der Rohraxe, die Flüssigkeit eingeschlossen enthalten. In *C* bilden sich in Folge der Contraction Luftschichten, die die Masse undurchsichtig und trübe erscheinen lassen. In *D* endlich ist eine scharfe Trennung zwischen Krystall und Flüssigkeit erkennbar. Läſst man die Masse unter Druck einer Capillare erstarren, so erhält man die Krystallisation ohne Lufteinschlüsse vollkommen durchsichtig. Versuche am Benzophenon ergaben, daſs die Krystallisationsgeschwindigkeit mit steigendem Drucke kleiner wird, während man wegen der Erhöhung des Schmelzpunktes das Gegentheil erwarten sollte. Es wird abgeleitet, daſs ein in seiner Schmelze wachsender Krystall an seiner Oberfläche die Schmelztemperatur besitzt. Merkwürdig bleibt die Thatsache, daſs im Gebiete *B*, dessen Temperatur an der Grenzschicht doch stets die des Schmelzpunktes ist, die Geschwindigkeit wächst. Zur Erklärung kann weniger die früher hervorgehobene verschiedene Lagerung der Krystalle herangezogen werden, die sich mehr im Gebiete *A* geltend macht, als die Verunreinigungen der Substanz, die von erheblichem Einfluſs sind. Der Vertheilungscoëfficient eines gelösten Stoffes zwischen Krystall und Flüssigkeit wächst mit zunehmender Unterkühlung. Daher läſst sich eine Substanz nur in der Nähe des Schmelzpunktes durch Umkrystallisiren reinigen, bei gröſserer Unterkühlung bilden sich feste Lösungen. Ein Beispiel hierfür bilden graues und

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **26**, 307—316.

weiſses Guſseisen. Der Einwand von Küster (siehe vorstehendes Referat), daſs an der Grenze zwischen fester und flüssiger Phase die Schmelztemperatur nicht herrschen könne, da sonst Gleichgewicht eintreten müſste, ist nicht stichhaltig. Gleichgewicht ist nur vorhanden, wenn in allen Punkten des Systems jeder Factor den dem Gleichgewicht entsprechenden Werth angenommen hat. Dies ist hier nicht der Fall, da die Temperatur von der Grenzschicht aus nach der flüssigen Phase schneller als nach der festen abfällt. *W. H.*

F. W. Küster. Ueber die Krystallisationsgeschwindigkeit [1]). — In Erwiderung auf die Untersuchung Tammann's (siehe vorstehendes Referat) führt Verfasser Folgendes aus: Die Krystallisationsgeschwindigkeit, d. h. die Geschwindigkeit, mit der ein in seiner unterkühlten Schmelze wachsender Krystall eine Fläche gegen die flüssige Phase vorschiebt, kann nur gemessen werden in der Richtung senkrecht zu dieser Fläche. Ein solches Wachsthum läſst sich nun nach Tammann nur in dem Gebiete *B* verfolgen, nur dieses ist ein wirkliches Maſs für die Geschwindigkeit, und gerade hier findet nun bei 5 bis etwa 25° Unterkühlung vollkommene Proportionalität zwischen Krystallisationsgeschwindigkeit und Unterkühlung statt. Die Ableitung Tammann's für die Behauptung, daſs an der Grenzschicht Schmelztemperatur herrsche, ist unzutreffend. Dies wäre nur der Fall [Abegg und Nernst [2])], wenn entweder die „Convergenztemperatur" (in diesem Falle die Unterkühlungstemperatur) gleich der Schmelztemperatur wäre oder das Gleichgewicht zwischen fester und flüssiger Phase mit unendlicher Geschwindigkeit sich einstellen würde. Es muſs vielmehr die fragliche Temperatur im Verhältniſs der Unterkühlung niedriger sein als die Schmelztemperatur. Der merkwürdige Fall, daſs die Geschwindigkeit bei constanter Temperatur sich ändert, ist also gar nicht vorhanden. Zum Schluſs werden einige gegen Verfasser gerichtete Angriffe Tammann's zurückgewiesen. *W. H.*

A. Bogojawlensky. Ueber die Krystallisationsgeschwindigkeit [3]). — Verfasser hat die experimentellen Versuche Tammann's fortgeführt, den Einfluſs von Beimengungen und der Temperatur auf die Krystallisationsgeschwindigkeit festzustellen. Die Beobachtungen wurden in dünnen U-Röhrchen ausgeführt. Die Werthe für die Geschwindigkeit sind in Millimetern pro Minute angegeben.

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 27, 222—226. — [2]) JB. f. 1894, S. 60. — [3]) J. russ. phys.-chem. Ges. 30, 1041—1056; Zeitschr. physik. Chem. 27, 585—600; Bull. acad. R. Belg. 36, 399.

Die Grenze zwischen fester und flüssiger Phase wurde an einer hinter dem Rohre im Bade befindlichen Scala abgelesen. Bei dem Benzil liefsen sich gut die von Tammann beschriebenen Gebiete beobachten. Bei zu starker Unterkühlung konnten wegen vielfacher und schneller Kernbildung die Messungen nicht mehr ausgeführt werden. Je reiner die Substanz war, je höher der Schmelzpunkt, um so gröfser war auch die Krystallisationsgeschwindigkeit. Nach mehrfachem Umkrystallisiren ändert sich der Werth nicht mehr. Systematische Versuche mit Beimengungen von Benzophenon und Sulfonal ergaben, dafs der Einflufs bei kleineren Unterkühlungen gröfser ist als bei stärkeren. Bei Unterkühlungen über 35° erreichte die Krystallisationsgeschwindigkeit stets ihren constanten Werth. Beim Benzil ebenso wie bei sämmtlichen anderen untersuchten Stoffen stieg die Geschwindigkeit mit steigender Unterkühlung zunächst an. Constanz tritt beim Mannit und Santonin bei einer Unterkühlung von 25° ein, beim Benzil von 35°, ebenso beim Sulfonal und der Pikrinsäure, beim Antipyrin erst von 60°. Beim Dinitrophenol nimmt die Krystallisationsgeschwindigkeit selbst bei 75° Unterkühlung noch zu. Es ist aber wahrscheinlich, dafs diese Substanz ebenso wie die übrigen, bei denen kein constantes Maximum beobachtet wurde, doch ein solches besitzen. Für Stoffe mit grofser Krystallisationsgeschwindigkeit existirt ein Temperaturintervall, innerhalb dessen die Gröfse von der Unterkühlung unabhängig ist, für solche mit kleiner Geschwindigkeit wie Salipyrin hat diese Gröfse ein Maximum. *W. H.*

Karl Schaum. Ueber die Krystallisation des unterkühlten Benzophenos[1]. — Verfasser hat in einer grofsen Anzahl von Versuchen den Einflufs verschiedener Factoren (Beschaffenheit der Gefäfswände, Zusatz von Fremdkörpern wie Platin, Quecksilber, Granaten, Sand) auf die Krystallisation unterkühlten Benzophenons studirt und gelangt zu folgenden Resultaten: Das Benzophenon läfst sich in dem metastabilen Gebiete von — 79 bis — 20° dauernd im unterkühlten Zustande halten. Der metastabile Zustand läfst sich bei Flüssigkeiten durch Impfen mit der krystallisirten Phase, aber auch durch verschiedene Zusätze, die der Krystallisation günstig sind, ferner durch besondere Beschaffenheit der Glaswand, z. B. nach dem Aetzen mit Flufssäure, aufheben. Ein Analogon dazu bietet die Aufhebung des metastabilen Zustandes für die gasförmige Phase z. B. durch Staubtheilchen.

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 25, 722—728.

Das Gleiche gilt auch für den metastabilen Zustand der krystallisirten Phase. *W. H.*

Karl Schaum. II. Ueber hylotrop-isomere Körperformen. [Erste Abhandlung[1].] — Nach dem Vorschlage von Ostwald bezeichnet man als hylotrop solche Stoffe oder Stoffgemenge, welche eine derartige Umwandlung erfahren können, daſs die elementare Zusammensetzung des Umwandlungsproductes mit derjenigen der Ausgangsstoffe identisch ist. Körper oder Körpergruppen, welche auf beiden Seiten einer chemischen Gleichung stehen, sind daher hylotrope Complexe. Die hylotrop-isomeren Körper, d. h. solche, die sich direct in andere isomere Stoffe umwandeln lassen, zerfallen in zwei Hauptgruppen: Die physikalisch-isomeren hylotropen Stoffe unterscheiden sich durch die Verschiedenheit ihres Energieinhaltes, während die chemisch-isomeren hylotropen Stoffe sich durch die Verschiedenheit ihrer chemischen Einzelmolekel unterscheiden. Als physikalisch-isomere Formen sind die Aggregatzustände, sowie die sogenannten polymorphen Formen vieler Körper anzusehen. Die Molekulargewichtsbestimmungen an flüssigen und krystallisirten Körpern haben ergeben, daſs sie das gleiche Molekulargewicht wie im gasförmigen Zustande besitzen. Der Unterschied zwischen den polymorphen Körpern und den Aggregatzuständen ist lediglich energetischer Natur. Die Bezeichnung Allotropie für die Isomerie der Elemente ist unzweckmäſsig, da darunter sowohl physikalisch-isomere Formen (wie rhombischer und monokliner Schwefel) als auch chemisch-isomere Formen (wie Sauerstoff und Ozon) zusammen begriffen werden. Amorphe Körper sind nach Ostwald Füssigkeiten mit groſser innerer Reibung. Als fester Aggregatzustand im eigentlichen Sinne ist daher nur der krystallisirte, als flüssiger nur der amorphe zu betrachten. Weder bei dem geschmolzenen Schwefel, noch bei dem geschmolzenen Benzophenon sind physikalisch-isomere Flüssigkeiten vorhanden. Ebenso wenig wie im flüssigen Aggregatzustande zeigen polymorphe Formen in Lösungen oder Dämpfen irgend eine Verschiedenheit. Die polymorphen Formen verhalten sich wie die Aggregatzustände und können als Unterabtheilungen des krystallisirten Zustandes aufgefaſst werden. Da es für die krystallisirte und die flüssige Phase eines Körpers einen Gleichgewichtspunkt giebt, den Erstarrungspunkt (Schmelzpunkt), ist ein solcher auch für polymorphe Formen zu erwarten. Beim Schwefel liegt dieser Punkt bei 96°. Beim Benzophenon läſst sich ein solcher Um-

[1] Ann. Chem. 300, 205—228; Ber. 31, 126—129.

wandlungspunkt nicht wahrnehmen, weil bei ihm die Umwandlungstemperatur höher liegt als die Schmelzpunkte der polymorphen Formen. Als das Charakteristische für die Polymorphie krystallisirter Phasen ist die Umwandlungsfähigkeit derselben im krystallisirten Zustande anzusehen. Diejenigen Fälle, die eine solche Umwandlung unter keinen Umständen zeigen, sind zur chemischen Isomerie zu rechnen. — *Die chemisch-isomeren hylotropen Formen.* Zur chemischen Hylotropie sind zunächst die Polymerisations- resp. Dissociationsvorgänge zu rechnen und die durch solche Processe gebildeten Molekelarten, wie S_8 und S_2, N_2O_4 und NO_2 sind als hylotrop-polymer aufzufassen. Die Molekulargewichtsbestimmungen an Flüssigkeiten haben ergeben, dafs eine grofse Anzahl von Körpern, besonders die Hydroxylverbindungen, im flüssigen Zustande associirt sind, d. h. dafs die einfachen Gasmolekeln sich zu complicirteren Gebilden vereinigt haben. Zwischen den Gasmolekeln und jenen complicirteren Complexen besteht chemische Isomerie. Cyan- und Paracyan, Cyansäure, Cyanursäure und Cyamelid bilden genau studirte Gruppen hylotrop-polymerer Formen. Das Gleiche ist nach Ansicht des Verfassers beim rothen und weifsen Phosphor der Fall. Wandelt sich ein Körper in Folge intramolekularer Umwandlung in einen isomeren um, so liegt hylotrope Metamerie vor, wie sie sich bei der Fumar- und Maleïnsäure, Croton- und Isocrotonsäure u. s. w. zeigt. Isomere Formen sind die beiden Modificationen des m-Nitro-p-acettoluids, die Verfasser näher beschreibt. Da bei diesem Körper die Umwandlung im krystallisirten Zustande bei Ausschlufs jeglicher Spur eines Lösungsmittels nicht vor sich geht, so liegt hier ein Fall chemischer Isomerie vor. *Op.*

Frank K. Cameron. Der Benzoylester der Acethydroxamsäure[1]). — Nach Jones existirt dieser Körper in zwei Modificationen: $CH_3C\begin{smallmatrix}\nearrow O \\ \searrow NH.O.COC_6H_5\end{smallmatrix}$, die α-Form, und $CH_3C\begin{smallmatrix}\nearrow OH \\ \searrow N-O.CO.C_6H_5\end{smallmatrix}$, die β-Form. Erstere schmilzt bei 99°, letztere bei 70°. Die labilere β-Form entsteht auf Zusatz von Ligroin zu der ätherischen Lösung der α-Modification. Das Studium der Gleichgewichtsbedingungen zwischen beiden ergab folgende Resultate: 1. Beide existiren in der flüssigen Phase. 2. Die weniger flüchtige α-Form ist die bei gewöhnlichen Temperaturen stabilere. 3. Die β-Form wird durch spontanes Ausfällen aus der Lösung der α-Form erhalten. 4. Die Gleichgewichtsconcentration ändert sich mit der Temperatur. 5. Die α-Form wandelt sich in die β-Form unter Wärmeabsorption

[1]) J. physic. Chem. **2**, 376—381.

um. 6. Durch Erwärmen des Systems und plötzliches Abkühlen erhält man den Erstarrungspunkt unter dem stabilen Tripelpunkt, Der eutektische Punkt läſst sich nicht in dieser Weise realisiren, da die Substanz sich zersetzt. 7. Der eutektische Punkt liegt in der Nähe von 65°, jedenfalls unter 66°. 8. Die Temperatur des stabilen Tripelpunktes liegt etwa bei 95°. *W. H.*

Hector R. Carveth. Acetaldoxim[1]). — Der normale *Schmelzpunkt* des *Acetaldoxims* liegt bei 47°; wird dasselbe aber längere Zeit darüber hinaus erhitzt, so findet anscheinend eine Umwandlung der Flüssigkeit statt, so daſs der Erstarrungspunkt auf 13°, mitunter sogar bis auf 8° oder 0° sinkt. Bei Erhitzen bis zum Siedepunkt 114,5° geht die Umbildung sofort vor sich und bleibt auch nach der Destillation des Acetaldoxims bestehen. Die aus der flüssigen Phase bei 13° oder 8° abgeschiedenen Krystalle haben zunächst den Schmelzp. 47°, doch werden sie bei 20° nach längerer Zeit verflüssigt, bei anderen Temperaturen um so schneller, je höher die Temperatur ist. Die bei 13° oder 8° erstarrende Flüssigkeit hat den normalen Siedep. 114,5°, es ist somit ausgeschlossen, daſs Unreinheiten etwa den Schmelzpunkt herabsetzen. Es scheinen vielmehr die eigenthümlichen Verhältnisse darin begründet zu sein, daſs im flüssigen und vielleicht auch im gasförmigen Zustande zwei verschiedene Modificationen des Acetaldoxims existiren, während nur eine feste Form erhalten werden konnte. Oberhalb 13° hat die flüssige Phase den geringeren Dampfdruck, unterhalb 13° die feste Phase, wie durch tensimetrische Messungen direct ermittelt wurde; es ist sonach oberhalb 13° die flüssige, unterhalb dieser Temperatur die feste Phase stabil. *R.*

Frank. K. Cameron. Benzaldoxime[2]). — Die Untersuchung der Gleichgewichtsbedingungen für die Benzaldoxime ergab Folgendes: 1. Benzaldoxim existirt sowohl in flüssiger wie in fester Phase in zwei Modificationen. 2. Die stabile Modification hat den niedrigeren Schmelzpunkt. 3. Die Zusammensetzung beim Gleichgewicht in flüssiger Phase ist von der Temperatur unabhängig. 4. Der stabile Tripelpunkt oder „natürliche Erstarrungspunkt" des Systems liegt bei 27,7°. 5. In diesem Punkte enthält die Mischung etwa 94 Proc. der α-Modification. 6. Die Temperatur des eutektischen Punktes liegt zwischen 25 und 26°. 7. Im kryohydratischen Punkte sind etwa 91 Proc. der α-Form enthalten. 8. Die Schmelzcurven der Gemische sind gerade Linien. 9. Die molekulare Gefrierpunktserniedrigung ist für beide Modificationen

[1]) J. physic. Chem. 2, 159—167. — [2]) Daselbst, S. 409—416.

praktisch gleich grofs. 10. Der Verlauf der Schmelzpunktscurven entspricht der modificirten van 't Hoff-Raoult'schen Formel:

$$\varrho = \frac{2\,T^2}{\Delta T}\,\frac{n}{N+n}.$$

W. H.

C. A. Soch. Benzil-o-carbonsäure [1]). — Die Benzil-o-carbonsäure existirt in zwei Modificationen, einer weifsen und einer gelben, die beide gleiches Molekulargewicht besitzen, sich aber in Schmelzpunkt und Löslichkeit unterscheiden. Während in der Hitze sich die weifse Form in die gelbe umwandelt, krystallisirt in der Kälte stets die weifse Form aus. Diese scheint also bei niedrigeren Temperaturen, die gelbe Modification bei höheren Temperaturen stabil zu sein. Der Umwandlungspunkt liegt bei 65°. Unterhalb dieser Temperatur ist die weifse Form, oberhalb bis zu 132° die gelbe stabil. Die weifse Form beginnt bei 125° zu schmelzen, lagert sich aber momentan in die gelbe um, so dafs es unmöglich ist, den Schmelzpunkt zu bestimmen. Die gelbe Modification schmilzt bei 141,5°. Erhöhung der anfänglichen Heiztemperatur erniedrigt zuerst den scheinbaren Schmelzpunkt und erhöht ihn dann. Der labile eutektische Punkt liegt etwa bei 112°. Der Procentgehalt der weifsen Form wird in der Schmelze mit steigender Temperatur gröfser. Oberhalb 132° ist also die weifse Form stabiler; ihre Umwandlung in die gelbe mufs bei diesen Temperaturen also unter Wärmeentwickelung vor sich gehen. Das Umgekehrte ist über 65° der Fall. Die gelbe Form ist stabiler, die weifse Modification wandelt sich in die gelbe unter Wärmeabsorption um. Folglich mufs zwischen 65 und 132° eine Temperatur existiren, bei der die Umwandlungswärme Null ist.

W. H.

Fréd. Wallerant. Ueber optische Anomalien und Polymorphismus [2]). — Gegen die Mallard'sche Theorie, die die optischen Anomalien und den Polymorphismus auf Grund der krystallographischen Grundgesetze erklären will, sind verschiedene Einwände erhoben worden. So besitzen gewisse Krystalle, die auf das polarisirte Licht wirken, genau die Winkel von isotropen Krystallen und können deshalb nicht einem weniger symmetrischen Systeme angehören. Nitrate und Alaune, an sich isotrop, bilden anisotrope Mischungen u. s. w. Diese Einwände fallen fort, wenn man die unsymmetrischen Formen aus den symmetrischen ableitet und nicht, wie Mallard, umgekehrt verfährt. Die weniger symmetrischen Formen sind meroëdrische Formen der symmetrischeren

[1]) J. physic. Chem. **2**, 364—370. — [2]) Compt. rend. **126**, 664—666.

Modification, die sich auf sehr verschiedene Weisen zu neuen Formen associiren können, wenn sie bei derselben Temperatur stabil sind. So können der Fluorit und der Borazit in mehreren ganz verschiedenen Formen auftreten. Die Würfel der letzteren bestehen aus 12 orthorhombischen, hemimorphen Pyramiden, die in bestimmter Weise orientirt sind. Die anisotrope Form des Borazits ist ein meroëdrischer Krystall, aber die holoëdrische Form ist bei gewöhnlicher Temperatur nicht stabil; man mufs den Krystall erhitzen, um sie zu erhalten. In vielen Fällen ist es umgekehrt: bei gewöhnlicher Temperatur sind die Gleichgewichtsbedingungen für die weniger symmetrischen Formen nicht erfüllt. Sie bleiben in Folge dessen für sich unterschieden und können nicht die symmetrischere Form entstehen lassen. Ein Beispiel hierfür bildet die Umwandlung von Aragonit in Calcit. Hierbei gehen die Prismen von 116° des Aragonits in solche von 120° über und diese erst verwandeln sich in Calcit. Beide Minerale bilden meroëdrische Formen eines noch unbekannten hexagonalen Calciumcarbonates. *W. H.*

Fréd. Wallerant. Ueber den Polymorphismus [1]). — Man definirt allgemein den Polymorphismus als die Eigenschaft eines Körpers, in zwei verschiedenen Krystallsystemen auftreten zu können. Die beiden ursprünglichen Formen sind nur wenig von einander verschieden. Man schliefst ferner, dafs zwei Krystalle eines Körpers, die demselben Systeme angehören, die gleichen Symmetrieelemente besitzen. Man braucht also, um diese zu ermitteln, nur die Symmetrie der verschiedenen krystallisirten Formen zu bestimmen und schreibt dem Körper die Symmetrie des weniger symmetrischen Krystalles zu. Diese Auffassung kann unter Umständen zu Ungenauigkeiten führen, wie an einigen Beispielen (Bleinitrat, Cuprit, Chlornatrium und Quarz) erwiesen wird. Man darf also nicht ohne Weiteres von einem Krystall einer Substanz auf alle schliefsen, und mufs vielmehr den Polymorphismus als die Fähigkeit der fundamentalen Partikeln einer Substanz definiren, zu gewissen Gebilden zusammenzutreten, die eine andere Symmetrie aufweisen. In manchen Fällen können diese Partikeln sogar vielleicht mehrere Gleichgewichtslagen besitzen. Es würden sich dann Krystalle von gleicher Symmetrie, gleicher Krystallform und gleicher Dichte ergeben, die sich aber in ihren anderen Eigenschaften unterscheiden. *W. H.*

Reinhard Brauns. Ueber Polymorphie und die optischen

[1]) Compt. rend. 126, 1586—1588.

Anomalien von chlor- und bromsaurem Natron[1]). — Beim ruhigen Verdunsten übersättigter Lösungen von Natriumchlorat entstehen doppelbrechende Modificationen des Salzes, während man reguläre Krystalle erhält, wenn die Lösungen erschüttert oder umgerührt werden. Der Verfasser beobachtete dies am besten beim Verdunsten eines Tropfens der Lösung auf dem Objectträger. Nachdem sich zuerst doppelbrechende Krystalle gebildet hatten, entstanden beim Umrühren mit einem Platindraht auf Kosten dieser reguläre Krystalle. Von den ersteren ist der gröſsere Theil optisch einaxig rhomboëdrisch, der Rest optisch zweiaxig und wahrscheinlich rhombisch. Beide Formen sind unbeständig und gehen leicht in die reguläre über, was durch Erwärmen beschleunigt wird. Die Abwesenheit von Kalium macht Wyrouboff's Behauptung hinfällig, daſs das Entstehen von doppelbrechenden Krystallen durch einen Gehalt der Lösungen an Kaliumchlorat zu erklären sei. Bei Anwendung von Natriumbromat, -nitrat und gemischten Lösungen finden ähnliche Verhältnisse statt, nur ist die doppelbrechende Form des Bromates beständiger als die des analogen Chlorats. Von den beiden anderen rhombischen Modificationen des Natronsalpeters abgesehen, lassen sich die drei Salze in folgende isodimorphe Gruppen ordnen:

$NaClO_3$	$NaBrO_3$	$NaNO_3$
Regulär-tetartoëdrisch	Regulär-tetartoëdrisch	Regulär
Rhomboëdrisch	Rhomboëdrisch	Rhomboëdrisch
Rhombisch	Rhombisch	Rhombisch.

Stabil sind hiervon die reguläre Form von $NaClO_3$ und $NaBrO_3$ und die rhomboëdrische von $NaNO_3$, die anderen sind labil. Allein vorkommend ist nur die rhomboëdrische und rhombische Form von $NaClO_3$ und die rhombische von $NaBrO_3$ beobachtet worden, die übrigen sind nur in Mischungen bekannt und zum Theil kryptodimorph. *Tl.*

Frederic Stanley Kipping and William Jackson Pope. Ueber Enantiomorphismus[2]). — Bei den enantimorphen Körpern hat man zu unterscheiden zwischen denen, deren Enantiomorphismus auf ihrer inneren Structur beruht, z. B. den Substanzen mit asymmetrischem Kohlenstoffatom, und den Verbindungen, deren Moleküle nur in verschiedener Weise zu enantiomorphen Krystallen zusammentreten, die also in Lösung oder amorph nicht optisch activ sind. Ein solcher Körper ist z. B. das cubisch-tetartoëdrische

[1]) Jahrb. Mineral. 1898, I, S. 40—59. — [2]) Chem. Soc. J. 74, 606—617; Chem. News 78, 20.

Natriumchlorat. Verfasser untersuchten in einer grofsen Anzahl von Krystallisationen das Verhältnifs, in dem rechts- und linksdrehende Krystalle aus wässeriger Lösung sich abschieden. Es ergab sich im Mittel für rechtsdrehende 50,08 Proc., also gerade die Hälfte. Die einzelnen Werthe weichen aber sehr von einander ab. Dadurch erklärt sich, dafs Eakles bei der Krystallisation von Natriumperjodat mehr links- als rechtsdrehende Krystalle, Wyrouboff nur rechtsdrehende Krystalle von kieselwolframsaurem Natrium aus wässeriger Lösung erhielt. Die einzelnen Messungen hängen zu sehr von Zufällen ab. Da es denkbar war, dafs die Anwesenheit einer optisch activen Verbindung in der Lösung das Verhältnifs der d- und l-Krystalle ändern könnte, untersuchten Verfasser den Einflufs verschiedener in Lösung activer Substanzen auf die Krystallisation des Natriumchlorates. Ein solcher Einflufs ist in der That vorhanden. Setzt man zu der gesättigten Natriumchloratlösung 20 Proc. Dextrose, so beträgt die Menge der ausgeschiedenen d-Krystalle nur noch 31,75 Proc. Der Zusatz von 5 bezw. 6 Proc. Mannit zu der gesättigten Salzlösung erniedrigt den Gehalt an d-Krystallen auf 44,83 bezw. 40,55 Proc. Dies ist um so interessanter, als Mannit selbst trotz des asymmetrischen Kohlenstoffatomes kaum merklich dreht. 2 Proc. Dulcit geben eine Krystallisation von 51,27 Proc. rechtsdrehenden Krystallen. Während also von einer in festem Zustande circularpolarisirenden Substanz aus reiner wässeriger Lösung rechts- und linksdrehende Krystalle zu gleichen Theilen sich abscheiden, übt der rein chemische (atomare) Enantiomorphismus auf den physikalischen (molekularen) Enantiomorphismus beträchtlichen Einflufs aus. Diese Thatsachen stehen in Uebereinstimmung mit der früher beobachteten Erscheinung, dafs aus einer dextrosehaltigen Lösung von Natrium-Ammoniumtartrat hauptsächlich rechtsdrehendes Salz auskrystallisirte. Dieses scheint also in der Dextroselösung schwerer löslich zu sein als das enantiomorphe Salz. *W. H.*

Th. Salzer. Eine Krystallwassertheorie. VII [1]). — Verfasser giebt zunächst einen kurzen Ueberblick über seine letzten Untersuchungen, die ausnahmslos seine Theorie [2]) des Krystallwassergehaltes bestätigt hatten. Neu untersucht wurden die neutralen Calciumsalze der Phtalsäuren. Hierbei ergab sich der Wassergehalt des m-phtalsauren Calciums zu 3 Mol., während in der Literatur $2^1/_2$ Mol. angegeben sind. Da nach Ansicht des Verfassers die Entfernungen zwischen o-, m- und p-Stellung sich ver-

[1]) Pharm. Zeitg. 42, 856—857. — [2]) JB. f. 1896, S. 135.

halten wie 1:1,73:2, so wären für die m-Stellung etwa 2,6 Mol. Wasser zu erwarten, was mit der älteren Angabe besser stimmen würde. Verfasser hält jedoch die Annahme von $^1/_2$ Mol. Wasser nur für zulässig, wenn Polymerisation des betreffenden Körpers nachgewiesen ist. Eine Ausnahme von der Regel bildet die Anissäure, deren Salze mit 1 Mol. Wasser krystallisiren, während im Allgemeinen die Neutralsalze der Benzoësäurederivate 3 Mol., im Falle der o-Substitution 2 Mol. Wasser binden. Die Regeln sind also nicht ausnahmslos gültig. *W. H.*

W. J. Busnikoff. Ueber die Absorption des Wasserdampfes durch chemisch individuelle Körper und über die Vertheilung des absorbirten Wassers zwischen zwei gleich- und zwei verschiedenartigen Substanzen [1]. [Fortsetzung [2].] — *Die Absorption durch Chlornatrium.* 5 g NaCl wurde im Exsiccator mit Wasser stehen gelassen. Nach ungefähr 60 Tagen war das Chlornatrium in Lösung gegangen, indem es 9,85 Mol. Wasser auf 1 Mol. NaCl absorbirt hat. Es wurde alsdann Chlornatrium bei 21 bis 22° mit 9,9 resp. 9,34 und 9,495 Thln. Wasser zusammengebracht. Im ersten und dritten Falle ging das ganze Chlornatrium in Lösung. Das *kritische Hydrat* ist also $NaCl + 9,5\,H_2O$. Wurde dieses flüssige Hydrat mit 93,82 proc. Schwefelsäure in den Exsiccator gestellt, so ging fast das ganze Wasser in die Schwefelsäure über und die Zusammensetzung betrug nach 30 Tagen: $NaCl + 0,007\,H_2O$ und $H_2SO_4 + 4,068\,H_2O$; es waren also die zwei Systeme vorhanden: NaCl und $H_2SO_4 + 4\,H_2O$. Der Wasserdampf, der beim Abwägen aus der Luft angezogen wurde, vertheilte sich zwischen Chlornatrium und Schwefelsäure im Verhältniſs 1 : 2. Die entsprechenden Absorptionscurven zeigen dieselbe Regelmäſsigkeit, wie sie beim Chlorcalcium vorhanden war. *Die Absorption durch Chlorbaryum.* 2 g Chlorbaryum haben nach derselben Methode 49,5 Tage gebraucht, um in Lösung zu gehen. Die dabei absorbirte Wassermenge für 1 Mol. $BaCl_2$ ist $31,98\,H_2O$. Das kritische Hydrat ist also $BaCl_2 + 32\,H_2O$. Die Absorptionscurve ist eine fast gerade Linie, die sich, wie bei Chlornatrium, nach der Abscissenaxe zu krümmt. Mit Schwefelsäure von 94,16 Proc. zusammengebracht ergab dieses Hydrat nach 25 Tagen die Systeme $BaCl_2 + 2\,H_2O$ und $H_2SO_4 + 5\,H_2O$ (annähernd). Dieses Verhältniſs blieb in weiteren 12 Tagen ohne wesentliche Veränderungen. Wurde die Schwefelsäure durch frische von 94,16 Proc. ersetzt, so resultirte nach 16 Tagen das System $BaCl_2 + H_2O$ und $H_2SO_4 + H_2O$

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. **30**, 418—429. — [2]) Daselbst **29**, 488.

(annähernd). Bei 100° getrocknetes Chlormagnesium wurde in den Exsiccator mit Wasser gebracht. Die Absorptionscurve bis $9,33\,H_2O$ auf 1 Mol. $MgCl_2$ verläuft fast gerade. Eine wässerige Lösung der Zusammensetzung $MgCl_2 + 17,37\,H_2O$ wurde im Exsiccator mit 94,16 proc. Schwefelsäure stehen gelassen. Nach 10,9 Tagen verwandelt sich das Chlormagnesium in eine feste, durchsichtige, eisähnliche Masse. Die Zusammensetzung ist $MgCl_2 + 7,13\,H_2O$. Beim weiteren Wasserverlust wird die Masse von der Oberfläche beginnend allmählich weifs. Nach 24 Tagen erhielt Verfasser das System $MgCl_2 + 3,5\,H_2O$ und $H_2SO_4 + H_2O$ (annähernd). *Tit.*

Theodore William Richards. Notiz über die Geschwindigkeit der Entwässerung krystallisirter Salze [1]). — Salzhydrate geben die einzelnen Moleküle Wasser mit verschiedener Geschwindigkeit ab, man kann also aus auf einander folgenden Wägungen einer verwitternden Substanz auf die Tension des Krystallwassers schliefsen. Verfasser giebt die für Baryumchlorid erhaltene Curve, die für das Monohydrat einen scharfen Knickpunkt aufweist. Wesentlich ist, dafs die Tension des hygroskopischen Körpers nicht viel kleiner ist, als die des Krystallwassers in dem letzten Theile der Curve. Es wird eine Tabelle mitgetheilt über die specifischen Gewichte von Schwefelsäure - Wassergemischen, die Wasserdampf von bestimmter Spannung liefern. Die Thatsache kann zur Darstellung von trockenen krystallisirten Körpern von Bedeutung sein. So läfst sich leicht berechnen, dafs z. B. wasserfreie Oxalsäure (für Normallösungen) mit Vortheil über Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,20 bis 1,50 getrocknet wird. *W. H.*

B. Kuriloff. Gleichgewichtsverhältnisse zwischen Ammonnitrat und Ammoniak [2]). — Festes Ammonnitrat absorbirt Ammoniakgas unter Verflüssigung; hierbei sollen bestimmte Verbindungen entstehen, für die in der Literatur verschiedene Formeln aufgestellt sind. Der Verfasser hatte nun früher [3]) gefunden, dafs bei fortwährender Abnahme von Ammoniak aus dem Systeme $NH_4NO_3 + 3,25\,NH_3$ (bei 0°) auch die Dissociationsspannung zuerst sinkt, dann aber von einem Gehalt von 1,5 Molen NH_3 auf 1 Mol. NH_4NO_3 an constant 360 mm bleibt; sobald Constanz des Druckes eintritt, beginnt Abscheidung eines festen Körpers. Analoges zeigte sich bei — 10,5°. Hieraus wurde gefolgert, dafs die constante *Dis-*

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 17, 165—169. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 25, 107—111. — [3]) Mem. Acad. Imp. de Sc. de St. Petersbourg, Class. Physicomath. [6] 1, 54.

sociationsspannung einer gesättigten Lösung, nicht aber einer Verbindung entspricht. Zur Bestätigung dieser Ansicht wurde nunmehr die Zusammensetzung der aus Ammoniak und Ammonnitrat bestehenden Flüssigkeit von 109,8° bis — 60° bestimmt. Die Interpretation der gefundenen Curven mit Hülfe der Phasenregel ergab, dafs nur *ein Ammoniakat* von der wahrscheinlichen Zusammensetzung $NH_4NO_3 . 3 NH_3$ auftritt, dessen Existenzgebiet zwischen circa — 80 und — 40° liegt; bei allen höheren Temperaturen liegen nur gesättigte Lösungen von Ammonnitrat in Ammoniak vor; die entsprechende Löslichkeitscurve kann auch als Schmelzcurve von Ammonnitrat bei Gegenwart steigender Ammoniakmengen betrachtet werden. Bei — 80°, wo das Ammoniakat in einem Quadrupelpunkte verschwindet, tritt als neue feste Phase festes Ammoniak auf. *Kpl.*

Edward Divers. Die Verbindung von Ammoniumnitrat mit Ammoniak [1]). — Der Verfasser weist darauf hin, dafs *er* bereits bei der Entdeckung [2]) der durch Aufnahme von Ammoniak durch Ammonnitrat entstehenden Flüssigkeit erkannt und durch entscheidende Versuche nachgewiesen hatte, dafs dieser Fall den wässerigen Lösungen durchaus analog ist, und dafs von bestimmten Ammoniakaten nicht die Rede sein kann. Kuriloff's Resultate [3]) bestätigen des Verfassers Ansicht durchaus, so dafs Raoult's, sowie Troost's Annahme von bestimmten Ammonnitrat-Ammoniakverbindungen hinfällig werden. *Kpl.*

Feste Lösungen. Legirungen. Colloide.

G. Bodländer. Ueber feste Lösungen [4]). — Lösungen sind homogene Mischungen mehrerer Stoffe in continuirlich wechselnden Verhältnissen, bei denen die Eigenschaften jedes Bestandtheiles durch die Gegenwart und Menge der anderen Bestandtheile beeinflufst werden. Zu den festen Lösungen müssen z. B. gerechnet werden die Gläser, die Adsorptionen (Wasserstoff in Palladium, Gase in Holzkohle), die Zeolithe und die isomorphen Mischungen. An solchen festen Lösungen sind ebenso wie an flüssigen Molekulargewichtsbestimmungen versucht worden, aus denen weitreichende Schlüsse gezogen wurden. Verfasser stellt sich die Aufgabe, die Berechtigung der Schlüsse zu prüfen. Eine directe Bestimmung des osmotischen Druckes in festen Lösungen ist wohl wegen der

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **26**, 430—432. — [2]) Philos. Trans. **163**, 359. — [3]) Vgl. vorstehendes Ref. — [4]) N. Jahrb. f. Min., Beilageband **12**, 52—114.

Zähigkeit der festen Phase unmöglich. Allerdings läfst sich bei der Verdünnung äufsere Arbeit gewinnen, z. B. beim Zusammenbringen von wasserhaltigem Zeolith mit wasserfreiem, wobei das absorbirte Wasser als gelöster Körper aufzufassen ist. Jedoch kann man nicht von vornherein sagen, ob nicht die äufsere Arbeit durch die Entstehung einer Verbindung gewonnen wurde. Eine indirecte Bestimmung des osmotischen Druckes kann man für feste Lösungen durch einen Kreisprocefs in ähnlicher Weise ableiten wie für die flüssige Phase. Während aber in letzterem Falle experimentelle Prüfungen vorgenommen werden können, trifft dies für die feste Phase nicht zu. Eine Gleichsetzung des osmotischen Druckes mit dem Druck im Gaszustande ist also für die feste Phase eine willkürliche Hypothese. Das Gleiche gilt für die Anwendung des Vertheilungssatzes. Dazu kommt, dafs Proportionalität zwischen osmotischem Druck und Concentration nur für verdünnte flüssige Lösungen gilt. Es wäre erst festzustellen, innerhalb welcher Grenzen sie überhaupt für feste Lösungen besteht. Auch die Löslichkeitserniedrigung läfst keine eindeutigen Schlüsse zu. Jedenfalls sind hierzu Lösungsmittel anzuwenden, in denen mindestens eine Componente nur sehr schwer löslich ist. Es werden ferner die zu erwartenden Erscheinungen für den Schmelzpunkt fester Lösungen discutirt, je nachdem der gelöste Stoff mehr, gleich oder weniger löslich in der festen als in der flüssigen Phase ist. Hierbei kann in allen Fällen der osmotische Druck bezw. das Molekulargewicht in der festen und flüssigen Lösung verschieden sein. Auch die Aenderung eines Umwandlungspunktes durch Zusatz eines Fremdkörpers, der mit der untersuchten Substanz eine feste Lösung bildet, kann zu Schlüssen auf den osmotischen Druck verwandt werden. Allgemein kann man aus Bestimmungen des osmotischen Druckes nicht mit Sicherheit auf die Molekulargröfse im festen Zustande schliefsen wegen des Auftretens von Molekularverbindungen. Reagirt ein gelöster Stoff mit dem Lösungsmittel, z. B. unter Bildung eines Hydrates, so ändert sich die Zahl der vorhandenen Moleküle und damit der osmotische Druck nicht. Sei A in B gelöst und bilde in der Lösung die Molekularverbindung $A.B_m$, so ist der osmotische Druck der gleiche, wie für reine Molekeln von A. Eine solche Bildung derartiger complexer Verbindungen ist dadurch sehr wahrscheinlich, dafs auch in flüssigen Lösungen oft dieser Fall eintritt, wie an der Löslichkeitsbeeinflussung des Chlorsilbers durch Chlornatrium nachgewiesen wird. Am besten bestätigt hat sich die Lehre von den festen Lösungen bisher bei den abnormen

Gefrierpunktserniedrigungen. Jedoch hält es Verfasser für unwahrscheinlich, dafs z. B. in dem von Beckmann und Stock[1]) untersuchten Falle Benzol-Jod ein isomorphes Gemisch vorliegt. Wegen der Verschiedenheit der beiden Componenten erscheint die Annahme einer blofsen Adsorption näherliegend. Was die Dampfdrucke und Löslichkeiten von Adsorptionen anlangt, so führen die einzelnen, z. B. nach dem Vertheilungssatze für Farbstoffe erhaltenen Resultate[2]) zu bemerkenswerthen Widersprüchen. Auch die Schmelzpunkte isomorpher Mischungen können, wie an Versuchen von Küster[3]) u. A. gezeigt wird, nicht durch die Gesetze fester Lösungen erklärt werden. Das gleiche gilt für die Umwandlungspunkte und Löslichkeiten isomorpher Mischungen. Zum Schlufs werden die Resultate von Küster[4]), Würfel[5]) und Fock[6]) eingehend discutirt. Der Verfasser fafst daher seine Ergebnisse folgendermafsen zusammen: Die Theorie der festen Lösungen hat bisher eine Bestätigung nur bei gewissen anomalen Mischungen gefunden, die mehr durch Adsorption als durch molekulare Durchdringung entstanden zu sein scheinen. Die Beobachtungen, die bisher über Schmelzpunkt und Löslichkeit von isomorphen Mischungen ausgeführt worden sind, deuten darauf hin, dafs auf diese die Gas- und Lösungsgesetze nicht anwendbar sind. In keinem Falle haben die bisher vorliegenden Beobachtungen an isomorphen Mischungen die Molekulargröfse fester Stoffe im gemischten oder im reinen Zustande einwandsfrei zu bestimmen gestattet. *W. H.*

Giuseppe Bruni. Ueber feste Lösungen von Benzol in Phenol[7]). — Verschiedene Bestimmungen des Molekulargewichtes von Phenol in Benzollösung nach der Gefrierpunktsmethode haben zu grofse Werthe für das Phenol geliefert. Dies ist durch die Bildung fester Lösungen von Phenol im festen Benzol zu erklären. Berechnet man nach der Beckmann'schen Formel die Molekulargewichte, so erhält man zwar auch noch mit der Concentration wachsende Zahlen für das Molekulargewicht des Phenols, die jedoch jetzt mit den auf anderem Wege (Phenol in Benzol durch Siedepunktserhöhung, Phenol in p-Xylol) erhaltenen Resultaten gut übereinstimmen. Bodländer[8]) nimmt an, dafs das Phenol zum Theil in einfacher Molekulargröfse auftrete, theils doppelte



[1]) JB. f. 1895, S. 166—168. — [2]) Georgiewicz u. Löw[illegible] 1895, S. 176. — [3]) JB. f. 1890, S. 223. — [4]) JB. f. 1895, S. 168. — [illegible] 1896. — [6]) JB. f. 1895, S. 170. — [7]) Gazz. chim. ital. 2[illegible]
[8]) JB. f. 1896, S. 54.

Molekulargröfse besitze, und dafs die Löslichkeit in Benzol nur auf die einfachen Moleküle beschränkt sei. Verfasser weist in den Rechnungen Bodländer's einen Irrthum nach. Es werden sodann Versuche über die Löslichkeit von Benzol in Phenol mitgetheilt. Auch hier treten feste Lösungen auf. Daher wird das Molekulargewicht des Benzols ebenfalls zu hoch gefunden. Anstatt 78 wuchsen die Werthe von 87,7 bis 91,3 mit steigender Concentration an. Durch Zusatz von Benzil konnte nachgewiesen werden, dafs die Krystalle etwas Benzol enthielten. Der Vertheilungscoëfficient zwischen Mutterlauge und Krystallen schwankte für das Benzol zwischen 0,24 und 0,33. *W. H.*

Giuseppi Bruni. Ueber feste Lösungen von Pyridin und Piperidin in Benzol[1]. — Auch Pyridin und Piperidin ergaben in Benzol zu hohe Molekulargewichte. Besonders auffallend ist, dafs diese anormalen Werthe mit steigender Concentration zunächst kleiner werden, ein Minimum erreichen und dann wieder ansteigen. Durch Zusatz von Benzil konnten für das Vertheilungsverhältnifs des Piperidins zwischen Mutterlauge und Krystallen dieselben Schwankungen nachgewiesen werden, wie für die Molekulargewichte. Der Quotient fällt von 0,130 bis 0,086 und steigt dann wieder an. Corrigirt man die Molekulargewichte nach der Beckmannschen Formel auf Grund der so erhaltenen Zahlen, so ergeben sich Werthe für das Molekulargewicht, die mit dem theoretischen gut übereinstimmen. Damit ist das abweichende kryoskopische Verhalten auch in diesem Falle auf die Bildung fester Lösungen zurückgeführt. *W. H.*

Giuseppi Bruni. Feste Lösungen von Verbindungen mit offener Kette[2]. — Für Verbindungen von ringförmiger Constitution gilt die Regel, dafs zwei Substanzen feste Lösungen zu bilden im Stande sind, sobald sie sich nur um zwei Wasserstoffatome unterscheiden, wie z. B. Dihydronaphtalin und Naphtalin, Maleïnsäureanhydrid und Bernsteinsäureanhydrid. Für Verbindungen mit offener Kette gilt diese Regel nicht, da hier die Unterschiede in der Constitution zu grofs sind, Buttersäure giebt in Crotonsäure normale Werthe. Nimmt man dagegen auch hier Körper von ähnlicher Constitution, wie Trichloracetamid und Tribromacetamid (Küster), so treten isomorphe Mischungen auf. In der That ergab die Molekulargröfse des Chloroforms in Bromoform nach der Gefrierpunktsmethode statt 119,4 Werthe zwischen

---

[1]) Gazz. chim. ital. 28, I, 259—268. — [2]) Daselbst, S. 277—283; Accad. dei Lincei Rend. [5] 7, I, 166—171.

140 und 149, während für Jodoform statt 394 stets Zahlen über 600 resultirten. Verfasser hat sodann in bekannter Weise durch Hinzufügen von Diphenyl die Concentrationen und das Theilungsverhältnifs ermittelt. Letzteres ergab sich zu 0,35 bis 0,37. Die auf diesen Werth hin corrigirten Zahlen stimmten gut mit der Theorie überein. In analoger Weise bilden Aethylenchlorid und -jodid mit dem Bromid feste Lösungen, da das Molekulargewicht des Chlorids statt zu 99 zu etwa 129, das des Jodids zu 438 statt zu 280 gefunden wurde. *W. H.*

Giuseppe Bruni. Erscheinungen des physikalischen Gleichgewichtes in Mischungen isomorpher Körper[1]. — Nach Küster bildet die Gefrierpunktscurve einer Mischung von zwei isomorphen Körpern eine Gerade, die die Schmelzpunkte der beiden reinen Componenten mit einander verbindet. Diese Regel widerspricht der Theorie van 't Hoff's. Verfasser weist nun an Beispielen aus der Literatur nach, dafs die gerade Linie nur erhalten wird, wenn die Schmelzpunkte der isomorphen Körper einen gewissen Abstand haben, wie es z. B. beim Naphtalin und β-Naphtol der Fall ist. Liegen die Schmelzpunkte weit aus einander, wie bei Carbazol und Phenanthren, wo die Differenz 140° beträgt, so verläuft die Schmelzpunktscurve weit oberhalb der Geraden, im entgegensetzten Falle, wie bei Diacetylmonobromhydrochinon und dem entsprechenden Chlorderivat (Differenz der Schmelzpunkte 1,84°), beträchtlich unterhalb der Geraden. Verfasser hat ferner selbst das kryoskopische Verhalten von verdünnten Lösungen des Naphtalins in β-Naphtol untersucht. Die molekulare Gefrierpunktserniedrigung für letzteres Lösungsmittel beträgt 112,5. Die Bestimmungen ergeben für Naphtalin den halben Werth, woraus auf doppeltes Molekulargewicht dieser Substanz geschlossen werden könnte. Die Resultate stimmen sowohl mit der Küster'schen Regel als auch mit der van 't Hoff'schen Theorie überein. Wenn Unterschiede in den einmal nach Küster, andererseits nach van 't Hoff berechneten Resultaten auftreten, so lehrte das Experiment, dafs die Abweichungen von der Küster'schen Regel die Versuchsfehler bei Weitem übersteigen. In der That folgt auch aus der Phasenregel nur, dafs die zwischen den beiden Schmelzpunkten der reinen Componenten liegende Schmelzpunktscurve einen stetigen Verlauf aufweist. Nach Küster sind zwei Substanzen isomorph, wenn ihre Schmelzpunktscurve eine Gerade

[1] Gazz. chim. ital. **28**, II, 322—333; Accad. dei Lincei Rend. [5] **7**, II, 138—145.

bildet. Verfasser zeigt wieder an dem Beispiel Naphtalin-β-Naphtol, dessen Schmelzpunktscurve ja der Geraden sehr nahe kommt, dafs die Mischungen nicht homogen erstarren. Auch theoretische Einwände lassen sich gegen die Annahme von Küster erheben. „Sowohl nach der Gefrierpunktserniedrigung als auch nach dem Theilungscoëfficienten der beiden Componenten zwischen fester und flüssiger Phase folgen die isomorphen Mischungen immer vollständig der allgemeinen van 't Hoff'schen Theorie der festen Lösungen.“ *W. H.*

Giuseppe Bruni. Neue Betrachtungen über physikalisches Gleichgewicht in isomorphen Mischungen [1]). — Gegen die Regel von Küster läfst sich auch noch folgender theoretischer Einwand geltend machen (vgl. das vorstehende Referat): Auf Grund eines Gibbs'schen Theorems hat Duhem den Satz aufgestellt: In einem System von zwei coëxistirenden Phasen ist die nothwendige und hinreichende Bedingung dafür, dafs bei constantem Druck die Temperatur ein Maximum oder Minimum besitzt, dafs beide Phasen die gleiche Zusammensetzung aufweisen. Da die Schmelzpunktscurve Küster's kein Maximum oder Minimum besitzt, kann demnach die Zusammensetzung der festen und flüssigen Phase nicht gleich sein, die Mischung also nicht homogen erstarren, wie es der Annahme Küster's nach zu erwarten wäre. Diese Folgerung ist ja auch durch die Versuche des Verfassers bestätigt worden. *W. H.*

E. C. J. Mohr. Gleichgewichtsstudien über das System: Wasser, Salmiak, Eisenchlorid [2]). — 1. Nach älteren Beobachtungen bilden sich aus eisenchloridhaltigen Salmiaklösungen *Mischkrystalle von Salmiak und Eisenchlorid*, die jeder Interpretation Schwierigkeiten boten. Roozeboom hat die *Löslichkeit von Eisenchlorid-Salmiakgemischen* bei 15° studirt; neben dem *Doppelsalz* $FeCl_3 . 2NH_4Cl . H_2O (D_1)$ treten hier die erwähnten Mischkrystalle auf. Analoge Löslichkeitsbestimmungen wurden vom Verfasser bei 25°, 35° und 45° ausgeführt. Der Typus der dreitheiligen Isotherme bleibt auch bei höheren Temperaturen unverändert. Der Eisenchloridgehalt der Mischkrystalle ist — auch bei unverändertem Verhältnifs von $FeCl_3 : NH_4Cl$ in der Lösung — sehr schwankend, doch scheint er durch Erhöhung der Krystallisationstemperatur vergröfsert zu werden; ebenso wechselt der — auf $FeCl_3$ bezogene — Wassergehalt, so dafs aus diesem über die

---

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 7, II, 347—349. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 27, 193—221.

Natur der Beimischung nichts gefolgert werden kann. — 2. Bei der mikroskopischen Untersuchung über die Krystallisation von Eisenchloridlösungen kam — jedoch nur bei Gegenwart von Ammonchlorid — ein von Schröder van der Kolk als „neues Hydrat des Eisenchlorids“ beschriebenes Product (x) zur Beobachtung und aufserdem trat noch eine andere neue Form von Krystallen (y) auf. Es zeigte sich, dafs hier zwei *neue Doppelsalze* vorlagen. Das erste (x) von der Zusammensetzung $NH_4Cl . 2FeCl_3 . 4H_2O$ (D_3) erhält man beim Einengen von 100 g geschmolzenem $FeCl_3 . 6H_2O$ und 1 g NH_4Cl bei 50°; es ist gelbbraun, krystallisirt in Würfeln und ist sehr hygroskopisch. Das zweite (y) wurde in analoger Weise aus 100 g $FeCl_3 . 6H_2O$ und 4 g NH_4Cl gewonnen. Es bildet grofse — wahrscheinlich rhombische — olivenbraune Nadeln der Zusammensetzung $FeCl_3 . NH_4Cl$. (D_2). Zur näheren Erläuterung der mikroskopisch beobachteten Krystallisationserscheinungen an Eisenchlorid-Salmiaklösungen zeichnet der Verfasser die Isothermen auch mit Rücksicht auf D_2 und D_3. An dieser Figur wird der Gang der Krystallisation klar gelegt. Aus der Form der Isothermen von D_1 — speciell bei höheren Temperaturen — erkennt man, dafs von einem bestimmten Punkte an nicht Abscheidung, sondern Auflösung des Doppelsalzes erfolgt. Bei 15° und unterhalb dieser Temperatur sind stabil — in Gegenwart von Lösungen — $FeCl_3 . 6H_2O$, D_1 und Mischkrystalle; oberhalb 45° gilt dies von $2FeCl_3 . 5H_2O$, D_3, D_2, D_1 und den Mischkrystallen. Zwischen 15° und 45° sind genaue Angaben über die Stabilitätsverhältnisse nicht möglich. — 3. Die Mischkrystalle sind meist Hexaëder mit gewölbten Flächen, vielfach aus Schichten verschiedener Färbung bestehend. Doppelbrechung ist stets mehr oder weniger vorhanden. Sie müssen als chemische Mischung, also als *eine* homogene Phase betrachtet werden. Isomorphie liegt nach dem krystallographischen Befund nicht vor. Sehr wahrscheinlich ist als Beimischung zu den Salmiakkrystallen das Doppelsalz $FeCl_3 . 2NH_4Cl . H_2O$, nicht ein Hydrat des Eisenchlorides zu betrachten. *Kpl.*

F. W. Küster. Die Gleichgewichtserscheinungen bei Fällungsreactionen[1]. — Wird eine gemischte Lösung von *Chloriden* und *Bromiden* mit *Silbernitrat* versetzt, so sollte nach der älteren chemischen Anschauung zunächst das gesammte Chlorsilber ausfallen, weil das Chlor eine gröfsere Verwandtschaft zum Silber hat als Brom. Schon Fehling stellte aber fest, dafs gerade um-

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 19, 81—96.

gekehrt in erster Linie das Bromsilber abgeschieden wird, was er durch dessen geringere Löslichkeit erklären wollte. Er bemerkte ferner, dafs stets ein Theil des Chlorsilbers von dem Bromsilber „mitgerissen“ wurde, während noch gröfsere oder kleinere Mengen des letzteren in Lösung blieben. Küster versuchte nun durch eine Reihe von Experimenten der Frage näher zu treten, in welcher Weise dieses „Mitreifsen“ des Chlorsilbers zu Stande kommt. Die Annahme, dafs ein zufälliges mechanisches Gemenge vorliegt, konnte als unzulässig erwiesen werden, denn die Concentrationen des Chlorsilbers und Bromsilbers im Niederschlage stehen stets in einem ganz bestimmten, von den Concentrationen der Lösung abhängigen Verhältnisse. Gegen das Vorliegen von „*Doppelsalzen*“ spricht die continuirliche Aenderung in der Zusammensetzung von Niederschlag und Lösung. Eine mechanische Einhüllung des vom ausfallenden Bromsilber mit „niedergerissenen“ Chlorsilbers kann nicht vorliegen, da sich das Chlorsilber nachträglich bis zu dem nämlichen Gleichgewichtszustande in das Bromsilber einführen läfst. Auch um eine *Adsorptionserscheinung* kann es sich nicht handeln, da sich sonst trotz weitgehender Aenderung der äufseren Bedingungen nicht dieselben Endzustände herstellen könnten, andererseits auch der im Verlaufe der Reihen thatsächlich erfolgende Wechsel der Rollen zwischen absorbirendem und adsorbirtem Körper unmöglich wäre. Es bleiben demnach nur zwei Möglichkeiten bestehen: die gemischten Niederschläge sind entweder „*isomorphe Mischungen*“ oder „*feste Lösungen*“. Küster trägt kein Bedenken, auch hier, wo es sich nicht um krystallisirte Körper handelt, sondern um amorphe, käsige Niederschläge, das Vorhandensein isomorpher Mischungen anzunehmen. Er definirt diesen Begriff dahin, dafs eine isomorphe Mischung zu Stande kommt, wenn die *nach irgend einem Gesetze* angeordneten Moleküle einer Substanz Molekül für Molekül durch diejenige einer anderen Substanz in ihren Functionen vertreten werden. Die „festen Lösungen“ dagegen entstehen dadurch, dafs sich zwischen die Moleküle einer Substanz die einer anderen einlagern, sie mehr oder weniger verdrängend, ohne sie jedoch Molekül für Molekül zu ersetzen. Auch die Halogensilbergemische können hiernach also als isomorphe Mischungen aufgefafst werden. Will man für dieses amorphe Gemisch die Sätze vom *Vertheilungsgleichgewicht* gelten lassen, so kommt man zu dem Schlufs, dafs dem Bromsilber in den festen bromarmen Niederschlägen und in der flüssigen Phase dieselbe *Molekulargröfse* zukommt, nämlich die der einfachen Formel AgBr entsprechende. *R.*

G. Tammann. Ueber die Dampfspannung von krystallisirten Hydraten, deren Dampfspannung sich continuirlich mit der Zusammensetzung ändert[1]). — Während sich die Dampfspannung krystallisirter Salze, die verschiedene Hydrate zu bilden vermögen, sprungweise ändert, trifft dies im Falle des unvollständigen Gleichgewichtes nicht zu. Letzteres ist vorhanden, wenn nur eine feste Phase zugegen ist, d. h. wenn die verschiedenen Hydrate mit einander mischbar sind. van Bemmelen[2]) hat in dem Gel der Kieselsäure einen solchen Fall kennen gelernt und in der That gefunden, dafs die Tension sich continuirlich ändert. Aber auch krystallisirte Stoffe, deren verschiedene Hydrate isomorphe Mischungen bilden, müssen danach zu den festen Lösungen gerechnet werden. Hierher gehören z. B. wasserhaltige Silicate, Zeolithe. Damit das Gesetz der constanten und multiplen Proportionen gültig bleibt, schlägt Verfasser folgende Einschränkungen vor: 1. Die zur Bildung des Stoffes nothwendigen anderen Stoffe müssen in dem gebildeten Stoffe unlöslich sein. 2. Die Potentialdrucke der Verbindungscomponenten müssen so gering sein, dafs auch in längeren Zeiträumen keine nachweisbare Aenderung der Zusammensetzung durch ungleichmäfsiges Abdampfen der Componenten vor sich gehen kann. Verfasser hat nun die Aenderung der Dampfspannung von Zeolithen in der Weise bestimmt, dafs die Substanzen bei constanter Temperatur über Schwefelsäuren bekannter Tension aufbewahrt und nach bestimmten Zeiten gewogen wurden. Zur Untersuchung gelangten folgende Mineralien: Gmelinit von Flinders Victoria, Phakolith von Richmond Victoria, Chabasit von Nalsö Farör, Leonhardit von Schemnitz, Laumontit aus dem Plauenschen Grunde, Phillipsit, Gismondin von Monte Somma, Okenit aus Grönland, Natrolith, Skolezit aus Island, Pyrophyllit aus Zermatt, Thomsonit aus Kilpatrick in Schottland, Prehnit aus New-Jersey, brauner Pechstein aus Meifsen, grüner Pechstein aus Garsebach, schwarzer Pechstein aus Arran in Schottland, Halbopal aus Ungarn, Hyalith aus Waltsah in Böhmen. Bei allen diesen Substanzen ändert sich der Dampfdruck des Wassers continuirlich mit fortschreitender Verdunstung. Ueber verdünnten (bis 50 proc.) Schwefelsäuren stellte sich das Gleichgewicht in einem bis drei Tagen ein. Die Form der Tensionscurven ergiebt, dafs die Dampfspannung zunächst langsam, dann schneller, dann wieder langsamer abnimmt. Wenn die Tension nicht unter 1 mm sinkt, so ist der Procefs reversibel. Zu

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 27, 323—336. — [2]) JB. f. 1896, S. 25.

Molekulargewichtsbestimmungen lassen sich diese festen Lösungen wie Holz, Eiweiſs, Ackererde und Zeolithe aus verschiedenen Gründen nicht verwenden. Zum Schluſs wird nachgewiesen, daſs auch beim Trocknen mit steigender Temperatur der Dampfdruck continuirlich abnehmen muſs, wenn sich die Tension bei constanter Temperatur mit dem Wassergehalte der betreffenden Substanz continuirlich ändert. *W. H.*

Georges Friedel. Ueber das Wasser der Zeolithe[1]. — Aus den Versuchen des Verfassers über dieses Thema geht hervor, daſs das Wasser der Zeolithe sich durchaus anders verhält als das Wasser in irgend einem Salzhydrat. Während in diesem Falle die Tension der wasserhaltigen Substanz sprungweise sich ändert, nimmt die Dampfspannung bei den Zeolithen continuirlich ab bezw. zu, es handelt sich hier um reversible Processe, bei denen sich auch die übrigen Eigenschaften des Körpers continuirlich ändern. Ausgehend von den Erfahrungen beim Analcim leitet Verfasser thermodynamisch ab, daſs das Wasser (im Analcim vollständig, bei anderen Zeolithen wohl nur theilweise) nicht chemisch gebunden, sondern nur physikalisch condensirt ist. Es ergaben sich folgende Resultate: 1. Die absolut gerechnete Temperatur der vollständigen Sättigung oder vollständigen Entwässerung ist proportional der Tension des Wasserdampfes in der umgebenden Atmosphäre. 2. Die Menge der inneren Wärme, die bei der Absorption oder Abgabe von 1 g Wasserdampf bei constanter Temperatur auftritt, nähert sich bei genügender Menge des Minerals dem Werthe Null, wenn der Wassergehalt des Minerals sich der Sättigung oder dem anhydrischen Zustande nähert. Zwischen beiden Grenzfällen ist die innere Wärme nicht Null. Das Wasser verhält sich wie Dampf, der in die Hohlräume des Minerals je nach der Tension in der umgebenden Atmosphäre hineinströmt, ohne eine chemische Einwirkung auf die Substanz auszuüben. Ist nur sehr wenig Wasser vorhanden oder der Sättigungszustand nahezu erreicht, so ist dieses erste bezw. letzte Wasser weder chemisch gebunden noch physikalisch condensirt. Zwischen den beiden Grenzen tritt Verbindung oder Condensation ein. Nimmt man an, daſs die Verkleinerung der Dampfspannung durch die Kleinheit des Radius des Meniscus bedingt ist und das Wasser in flüssigem Zustande bei der Sättigung eingeschlossen ist, so kann man den Radius berechnen und erhält Werthe zwischen $^1/_2$ und 1 Milliontel Millimeter; dieselbe Gröſsen-

[1]) Bull. soc. franç. Minéral. 21, 5—21.

ordnung, die Lord Kelvin auf anderem Wege für die innermolekularen Zwischenräume bei festen Körpern gefunden hat. *W. H.*

Ludwig Mond, William Ramsay und John Shields Ueber die Occlusion von Sauerstoff und Wasserstoff durch Platinschwarz. II[1]). (Vgl. JB. f. 1897, S. 191.) — Verfasser haben früher[2]) gezeigt, dafs die bei der Absorption von Wasserstoff durch Platinschwarz auftretende Wärmetönung (Berthelot, Favre) nur zum geringen Theil durch die Occlusion des Gases bedingt ist, während der gröfsere Theil der Wärme durch Vereinigung des Wasserstoffs mit dem im Platinschwarz stets vorhandenen Sauerstoff sich bildet. Verfasser haben die wahre Absorptionswärme in der Weise bestimmt, dafs sie Platinschwarz mit Wasserstoff unter Atmosphärendruck sättigten, wobei der vorhandene Sauerstoff und andere Verunreinigungen (Stickoxyde) in Verbindungen übergeführt wurden, welche sich leicht entfernen liefsen. Das Gas wurde sodann bei 184° im Vacuum abgesaugt, da bei höherer Temperatur das Platinschwarz sich in Schwamm umwandelt, bei niedrigerer sich nicht aller Wasserstoff austreiben läfst, und endlich das so gereinigte Platinpräparat von Neuem im Eiscalorimeter bei 0° mit Wasserstoff gesättigt. Die dabei von 1 g occludirten Wasserstoffs entwickelte Wärmemenge betrug 69,4 Cal. Besondere Versuche ergaben, dafs die verschiedenen Fractionen des Wasserstoffs, von dem ein Theil bereits in der Kälte abgesaugt werden kann, ein anderer erst bei höherer Temperatur fortgeht, denselben Werth ergaben, während Berthelot und Favre das Gegentheil behauptet und aus den gefundenen Zahlen auf die Existenz zweier Verbindungen $Pt_{30}H_2$ und $Pt_{30}H_3$ geschlossen hatten. Diese Körper existiren also nicht. Die bei der Occlusion von *Sauerstoff* durch Platinschwarz gebildete Wärme ist bisher noch nicht gemessen worden. Um das Platinmohr sauerstofffrei zu erhalten, wurde zuerst die Einwirkung einiger Gase (schweflige Säure, Kohlenoxyd u. s. w.) auf die Substanz studirt. Es zeigt sich aber, dafs es nicht angängig war, diese Gase selbst später wieder vollständig zu entfernen. Verfasser zogen daher vor, das Platinschwarz mit etwas weniger Wasserstoff zu beschicken, als zur Vereinigung mit allem vorhandenen Sauerstoff nöthig war. Es liefs sich dann nur äufserst wenig Gas noch absaugen. Trieb man jedoch das Gas in der Hitze aus, so enthielt das Gasgemisch merkwürdiger Weise Sauerstoff und Wasserstoff neben einander. Der Wasserstoff scheint

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 25, 657—685. — [2]) JB. f. 1895, S. 175.

also nur auf die zunächst befindlichen Theile des Sauerstoffs zu reagiren. „Platinsauerstoff" und „Platinwasserstoff" können also coëxistiren. Die Wärmetönung bei der Absorption von Sauerstoff durch Platinschwarz wurde wieder mit dem Eiscalorimeter bestimmt und ergab im Mittel aus mehreren directen und indirecten Versuchen für 1 g absorbirten Sauerstoff den Werth 11,0 Cal., für 1 g-At. also = 176 Cal. Ob in dem mit Gasen gesättigten Platinschwarz Verbindungen vorliegen oder ob es sich nur um Condensationen handelt, kann noch nicht entschieden werden; für letzteres spricht der Umstand, dafs von verschiedenen Gasen (Wasserstoff, Sauerstoff, Kohlenoxyd, Schwefeldioxyd) stets das gleiche Volumen absorbirt wird, so dafs die Occlusion eine Function der Oberfläche zu sein scheint, dagegen spricht die Thatsache, dafs Stickstoff und Kohlendioxyd nur in sehr geringer Menge aufgenommen werden. Dafs die Aufnahme des Sauerstoffs einer Oxydation entspricht, ist sehr wahrscheinlich dadurch, dafs Thomsen für die Bildungswärme des Platinhydroxyduls aus Platin, Sauerstoff und Wasser den Werth 179 Cal. fand, während für die Absorption des Sauerstoffs durch Platinschwarz sich die Zahl 176 Cal. ergab. Das nöthige Wasser für diese Reaction ist stets im Platinschwarz enthalten. *W. H.*

Ludwig Mond, William Ramsay und John Shields. Ueber die Occlusion von Wasserstoff und Sauerstoff durch Palladium[1]. — Das Palladium gelangte als Mohr, Schwamm und Folie zur Anwendung. Das Palladiummohr enthielt 1,65 Proc. Sauerstoff und 6,72 Proc. Wasser. Der Sauerstoffgehalt entspricht 12,69 Proc. Palladiumoxydul. In einer Sauerstoffatmosphäre auf Rothgluth erhitzt nahm das Palladiumschwarz etwa anderthalbmal soviel Sauerstoff auf, als die Formel Pd_2O verlangt. Von Wasserstoff werden 1100 Volumina aufgenommen, jedoch wird ein Theil hiervon durch den Sauerstoff chemisch gebunden. Der Wasserstoff liefs sich bereits bei gewöhnlicher Temperatur fast vollständig absaugen, der Rest konnte bei 444° vollständig entfernt werden. Erhöhung des Druckes des Wasserstoffes war ohne Einflufs auf die Menge des occludirten Gases, die im Durchschnitt 873 Volumina betrug. Palladiumschwamm enthielt 852 Volume Wasserstoff, von dem sich 98 Proc. in der Kälte im Vacuum absaugen liefsen. Palladiumfolie nahm nach starkem Glühen 846 Volume Wasserstoff auf. Die bei der Occlusion von Wasserstoff

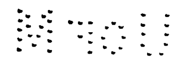
[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 16, 325—328; Zeitschr. physik. Chem. 26, 109—112; Lond. R. Soc. Proc. 62, 290—293.

in Palladium entwickelte Wärme wurde mit dem Eiscalorimeter gemessen[1]) und ergab für 1 g des Gases + 43,7 Cal. Der Werth blieb für die verschiedenen Fractionen constant. Dies spricht gegen die Annahme einer Verbindung Pd_2H [2]). Da jedoch vollständig mit Wasserstoff gesättigtes Palladium genau das der Formel Pd_3H_2 entsprechende Verhältniſs an beiden Elementen aufweist, wäre eine Nachprüfung der Existenz dieser Verbindung erwünscht. Die Messung der Occlusionswärme zeigt ferner, daſs der gemessene Werth nicht die Verflüssigungs- bezw. Erstarrungswärme des Gases in den Poren des occludirenden Mediums darstellt. Für 1 g occludirten Sauerstoff ergab sich die Occlusionswärme + 11,2 Cal. Sie liegt in der Mitte zwischen den Thomsen'schen Zahlen für die Bildung von Palladio- und Palladiihydroxyd. Es scheint sich also bei der Occlusion von Sauerstoff durch Palladium um eine richtige Oxydation zu handeln. *W. H.*

Charles Thomas Heycock und Francis Henry Neville. Röntgenstrahlenphotographien auf Legirungen angewendet[3]). — Die Verfasser haben schon früher[4]) Legirungen, deren Zusammensetzung durch Schmelzpunktsbestimmungen festgestellt war, mittelst Röntgenstrahlen photographirt, und vergleichen den Proceſs der Erstarrung von Metalllegirungen mit dem Erstarren von Salzlösungen. Legirungen von Gold mit Natrium und Aluminium, von Aluminium mit Kupfer und Silber wurden durch Zusammenschmelzen der einzelnen Metalle hergestellt, von den sehr langsam erkalteten Massen Schnitte von 1 bis 2 mm Dicke angefertigt, dieselben zwischen dünne Aluminiumblätter gebracht und die Kanten mit Paraffin verschlossen. Die Legirungen, deren Schmelzpunkt zwischen 80 und 150° lagen, wurden unter Mineralölen oder im Vacuum geschmolzen und mittelst X-Strahlen photographirt. Bei *Natriumlegirungen mit 3 bis 10 Proc. Gold* zeigt das Bild helle farnkrautartige Verästelungen des leicht durchlässigen Natriums, zwischen welchen dunkle Stellen der wenig durchlässigen eutektischen Legirung beobachtet wurden. Legirungen mit über 23 Proc. Gold zeigen ein dunkles Netzwerk von schwer durchlässigen Goldnadeln in der helleren eutektischen Legirung, die alles Natrium enthält; aus einer solchen Legirung wurde das Natrium durch Alkohol entfernt, und dabei blieb Gold in Form einer filzigen Masse mit bis 3 mm langen Krystallnadeln zurück.

---

[1]) Vgl. das vorangehende Referat. — [2]) Vgl. Hoitsema, JB. f. 1895, S. 173. — [3]) Chem. Soc. J. 73, 714—723. — [4]) JB. f. 1897, S. 859.



Schnitte, die äufserst langsam erkaltet waren, zeigten, dafs auch die eutektische Legirung nicht homogen ist. Bei *Aluminiumgoldlegirungen* mit geringem Goldgehalt sind die Verhältnisse die gleichen, während goldreichere dunkle Krystalle der Legirung $AuAl_2$ von Roberts-Austen von dem hellen Hintergrunde der eutektischen Mischung dieser Verbindung mit Aluminium sich abheben; freies Gold ist hierbei nicht zu bemerken. In *Kupferaluminiumlegirungen* erkennt man deutlich farnkrautartige Aluminiumkreuze in der eutektischen Legirung, und in *Silberaluminiumlegirungen* die Verbindung $AgAl_4$. Resultate von Versuchen mit Legirungen von Aluminium mit Antimon, Nickel und Platin sollen später mitgetheilt werden. Der Apparat zur langsamen Abkühlung der Legirungen wird beschrieben. *Tl.*

J. E. Stead. Mikrostructur von Legirungen. Theil III[1]). — *Legirungen von Antimon und Zinn.* Die mikroskopische Untersuchung von Legirungen mit weniger als 7,5 Proc. Antimon ergab eine homogene Zusammensetzung; es lag eine isomorphe Mischung von Zinn mit Zinnantimonid SbSn vor. Legirungen von 9 bis 30 Proc. Antimon zeigen Krystalle der Verbindung SbSn. Bei 40 Proc. Antimongehalt sieht man tafelförmige Krystalle von nicht festgestellter Zusammensetzung. — *Legirungen von Antimon und Kupfer.* Dieselben wurden sehr sorgfältig untersucht; solche von 0 bis 51,5 Proc. Kupfer enthalten Antimon und purpurfarbiges $SbCu_2$. Bei einem Gehalt von 51,5 bis 59 Proc. Kupfer tritt neben $SbCu_2$ noch die weifse Verbindung $SbCu_3$ auf, deren Menge mit steigendem Kupfergehalt zunimmt. Bei einem Gehalt von 59 bis 69 Proc. Kupfer ist die Zusammensetzung fraglich, jedenfalls wird noch kein Kupfer ausgeschieden, dagegen wurden Mikrolithe beobachtet. Bei Legirungen mit einem Kupfergehalt von über 69 Proc. beginnt die Kupferausscheidung, doch enthalten die Krystalle anscheinend noch Antimon. — *Legirungen von Kupfer mit Zinn.* Solche mit 3 bis 34 Proc. Kupfer scheiden Krystalle ab, die aus mindestens zwei innig gemischten Individuen bestehen, von denen das eine die Verbindung SnCu zu sein scheint, während das andere an Kupfer reicher ist. *Tl.*

M. Herschkowitsch. Beitrag zur Kenntnifs der Metalllegirungen[2]). — Verfasser suchte ein Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung von Metalllegirungen ausfindig zu machen. Dazu mufste zunächst die Beziehung zwischen Zusammensetzung

[1]) Chem. Soc. Ind. J. **17**, 1111—1116; Ref. Chem. Centr. **99**, I, 472. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. **27**, 123—166.



der Legirung und ihrem Potential untersucht werden. Hierbei sind nach Ostwald vier verschiedene Fälle möglich: 1. Beide Metalle scheiden sich rein aus, bilden ein mechanisches Gemenge. Dann wird unabhängig von der Zusammensetzung stets das Potential des unedleren Metalles auftreten. 2. Die Metalle lösen sich gegenseitig auch im festen Zustande, aber beschränkt. Liegt eine solche feste Lösung vor, so mufs nach der Phasenregel für ein System mit zwei Phasen das Potential der Legirung, so lange beide Phasen noch vorhanden sind, constant sein und zwar kleiner als das des unedleren Metalles, da der Vorgang der Auflösung unter Abnahme der freien Energie bezw. des Potentials vor sich geht. Verschwindet eine der Phasen, so liegt das Potential zwischen dem constanten Werthe und dem Potential des im Ueberschusse vorhandenen Metalles. 3. Die Metalle sind unbegrenzt löslich in einander, dann mufs das Potential sich continuirlich ändern, ohne eine Unstetigkeit aufzuweisen. 4. Es entsteht eine chemische Verbindung, dann ist ein plötzlicher Abfall des Potentials zu erwarten. Die Messungen wurden nach einem etwas modificirten Compensationsverfahren ausgeführt, das auch noch die Bestimmung von 0,1 Millivolt genau ermöglichte. Um hohe Potentialwerthe zu erhalten, wurden geringe Stromstärke, hohe Spannung der primären Stromquelle und grofser äufserer Widerstand angewandt. Die Legirungen, die zum Schutz gegen Oxydation in einem Wasserstoff- oder Kohlensäurestrom dargestellt wurden, gelangten in Form runder Stäbchen zur Anwendung. Es wurde ihr Potential gegen das reine Metall in der Lösung des betreffenden Elektrolyten gemessen, z. B. Cadmium-Zinn gegen Cadmium in Cadmium. Die meisten der untersuchten Legirungen ergaben Curven, die den im Falle 2. vorhergesehenen Verlauf zeigten. Es handelt sich also hier um begrenzte Löslichkeit. Unbegrenzte gegenseitige Löslichkeit konnte bei keinem Metallpaar beobachtet werden. Als wohldefinirte chemische Individuen erwiesen sich die Legirungen: $ZnSb_2$, Zn_4Ag, Zn_2Cu, $SnAg_4$, $SnCu_3$. Ferner untersuchte Verfasser noch die bei der Bildung einiger Legirungen auftretende Wärmetönung. Die Methode war indirect. Es wurde die Differenz der Wärmetönungen der reinen Metalle und der Legirungen beim Auflösen in Brom-Bromkaliumlösung gemessen. Die Legirungen wurden unter Cyankalium im Porcellantiegel zusammengeschmolzen. Durch sofortiges Abkühlen wurde eine Entmischung der Schmelze verhindert. Die beobachteten Bildungswärmen waren bald positiv, bald negativ, auch wenn die Entstehung einer chemischen Verbindung zu erwarten



war. Ein einer solchen entsprechendes Maximum der betreffenden Curve liefs sich nur für die Legirung Cu_3Sn realisiren. Möglicher Weise konnte ein solcher singulärer Punkt bei anderen Legirungen nicht beobachtet werden, weil die Wärmetönung zu gering war. *W. H.*

W. C. Roberts-Austen. Ueberschmelzung in Metallen und Legirungen[1]). — Verfasser hat die Erstarrungscurven einer Reihe von Metallen und Legirungen in der Weise erhalten, dafs er mit Hülfe eines Spiegelgalvanometers direct die mit einem Thermoelement gemessenen Temperaturen auf eine sich vorbeibewegende photographische Platte übertrug. Bei einer Gold-Silber-Legirung ergab sich, wie zu erwarten, eine stetige Curve, bei reinem Gold dagegen zeigte sich in Folge von Unterkühlung ein Minimum, von dem aus die Curve plötzlich zum Schmelzpunkte anstieg. Es gelangten ferner zur Untersuchung Kupfer, Kupfer-Antimon- und Zinn-Bleilegirungen. Die Legirungen verhalten sich beim Erstarren wie Salzlösungen. Die Erstarrungscurve sinkt zunächst unter Ausscheidung von reinem Blei bis zum eutektischen Punkte (183°), um dann unter Abscheidung von Zinn wieder zu steigen. Im eutektischen Punkt enthält die Mischung 62 Proc. Zinn. Bei einer Legirung von 68 Proc. Zinn und 32 Proc. Blei, bei der also das Zinn sehr im Ueberschufs sich befand, schied sich dieses Metall zuerst ab, wobei starke Ueberschmelzung erkennbar ist und sinkt dann wieder zum eutektischen Gemenge. Bei einem Mehrgehalt von 0,5 Proc. Zinn läfst sich auch vor dem kryohydratischen Punkte noch einmal die Ueberschmelzung wahrnehmen. Bei allen Legirungen, die 2 bis 3 Proc. mehr Zinn enthielten als das eutektische Gemisch, liefsen sich zwei bis drei Erstarrungspunkte beobachten, von denen einer stets den eutektischen Punkt 183° ergab. Der erste etwas höhere Punkt (185°) war durch das Auftreten von reinem Zinn charakterisirt. Um ihn zu erhalten, mufs man jede Ueberschmelzung durch Rühren verhindern. Der dritte Punkt endlich (176°), der sich nur beobachten liefs, wenn jede Bewegung der Schmelze vermieden wurde, entspricht der Abscheidung von reinem Blei, indem durch Unterkühlung bei niedrigerer Temperatur für dieses Element die Legirung übersättigt wird. Analog wie Blei-Zinn verhält sich die Kupfer-Silber-Legirung. Die Legirungen sind im Allgemeinen sehr labil. Es bleibt abzuwarten, ob für sie Ostwald's metastabiler Zustand realisirbar ist. Die Unterkühlung wird bekanntlich durch Impfen

[1]) Lond. R. Soc. Proc. 63, 447—454.

mit der betreffenden festen Substanz aufgehoben, und es ist möglich, dafs schon die verdampfenden Theilchen des Metalles zur Erstarrung der Schmelze führen können. Dafs Metalle überhaupt Dampfdruck ausüben, ist in einer Reihe von Untersuchungen verschiedener Forscher festgestellt, z. B. für Zink, Cadmium, Magnesium und selbst das schwer schmelzbare Kobalt. Läfst man Silber und Cadmium bei 50° im Vacuum acht Tage lang gegenüber, so überzieht sich die Silberplatte oberflächlich mit einer Schicht einer gefärbten Silber-Cadmiumlegirung. *W. H.*

Georges Charpy. Ueber die Constitution der ternären Legirungen[1]. — Verfasser hat durch das Studium der Erstarrungspunkte einer Legirung von Blei, Zinn und Wismuth gefunden, dafs das Festwerden der Schmelze in drei Phasen erfolgt; zunächst scheidet sich ein reines Metall ab, sodann ein Gemenge dieses Elementes mit einem anderen, endlich ein eutektisches Gemenge aller drei Metalle. Diese Erscheinung läfst sich auch mikroskopisch nachweisen. Verfasser giebt die Abbildung einer Platte der aus 74,5 Proc. Bi, 5,5 Proc. Pb und 21 Proc. (20 Proc.?) Sn bestehenden Legirung, deren Erstarrungspunkte bei 175°, 125° und 96° lagen. Die Platte wurde mit schwacher Salzsäure geätzt. Es lassen sich leicht unterscheiden: 1. weifse Tafeln von metallischem Wismuth (175°); 2. um diese herum eine Zone von Wismuth- und Zinnpartikeln, die von der Salzsäure angegriffen wurden und daher schwarz aussehen; 3. dazwischen das ternäre eutektische Gemisch, dessen einzelne Bestandtheile nur bei scharfer Vergröfserung erkennbar sind. Das Blei ist durch ein schwaches Irisiren in Folge oberflächlicher Bildung von Chlorblei charakterisirt. Bei verschiedener Zusammensetzung der Legirung ergeben sich analoge Resultate. Bei Anwendung anderer Metalle werden die Verhältnisse complicirter, indem sich aufserdem zwischen den einzelnen Elementen chemische Verbindungen, wie $SnCu_3$ oder $SbCu_2$, bilden können. Verfasser hat auf mikroskopischem Wege noch die Legirungen Kupfer-Zinn-Antimon, Blei-Kupfer-Antimon, Blei-Zinn-Antimon, Zink-Zinn-Antimon untersucht. Es gelang nicht, eine ternäre Verbindung zu erhalten. In den zinnreichen Legirungen von Kupfer-Zinn-Antimon schieden sich gleichzeitig würfelförmige Krystalle von SnSb und sechsstrahlige Sterne von $SnCu_3$ ab. Im Falle Zinn-Blei-Antimon können Antimon und die Verbindung SnSb feste Lösungen bilden. Die Natur und die Mengenverhältnisse der einzelnen Erstarrungs-

[1] Compt. rend. 126, 1645—1648.

producte hängen nur von der chemischen Natur der Legirung ab, die Vertheilung der Elemente, die physikalischen und mechanischen Eigenschaften auch von anderen Factoren, z. B. der Erstarrungsgeschwindigkeit. *W. H.*

C. E. Linebarger. Ueber die Geschwindigkeit der Coagulation colloidaler Lösungen [1]). — Das Coaguliren colloidaler Lösungen bei Zusatz gewisser Substanzen in geringen Mengen zeigt einige Aehnlichkeit mit der Bildung von Krystallen aus übersättigten Lösungen nach dem Impfen. Der Verfasser wollte nun untersuchen, ob sich auch in colloidalen Lösungen eine ähnliche Gröfse wie die „Krystallisationsgeschwindigkeit“ auffinden liefse. Es wurde zunächst eine *colloidale Eisenhydroxydlösung* in einem U-Rohr durch Einführen von wenig Schwefelsäure an einem Ende des Rohres zum Coaguliren gebracht. Die Coagulation setzte sich fort, doch mit stetig sehr erheblich abnehmender Geschwindigkeit. Bei derselben Lösung, sowie bei *colloidalen Lösungen von Kieselsäure* und von *Eiweifs* in einem horizontalen Capillarrohr breitete sich die Coagulation nicht weiter aus, woraus zu schliefsen ist, dafs eine Analogie zwischen der Krystallbildung aus übersättigter Lösung und dem Coaguliren colloidaler Lösungen nicht besteht. Die fortschreitende Coagulation im U-Rohr ist entweder auf Diffusion der Schwefelsäure oder auf mechanische Erschütterungen zurückzuführen. *Kpl.*

J. M. van Bemmelen. Die Absorption. II. Abhandlung: Die Bildung der Gels und ihre Structur [2]). — Nachdem in einer früheren Abhandlung [3]) der Verfasser seine Ansichten über die Gelbildung vorgetragen hat, soll hier der Bau des Gels näher erörtert werden und zwar besonders auch mit Rücksicht auf neuere Arbeiten von Quincke, Bütschli und Krafft. Es ist leider nicht möglich, die meist an concreten Beispielen entwickelten höchst interessanten Ausführungen des Verfassers im Auszuge wieder zu geben und deswegen mufs die Aufführung der wichtigsten Punkte, die besprochen werden, genügen. 1. Trennung einer Lösung in zwei Schichten. 2. Die Abscheidung von amorphen Stoffen. 3. Die Gelbildung. 4. Die Sichtbarkeit der Structur der Gels. 5. Der Gel bildet keine chemische Verbindung. 6. Die Ueberführung der Gels in Gels einer anderen Flüssigkeit. Die Permeabilität. 7. Die Ausprefsbarkeit. 8. Die Austrocknung der Gels unter abnehmenden Dampfspannungen. 9. Aufquellung der

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 20, 375—380. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 18, 14—36. — [3]) Daselbst 13, 283; JB. f. 1896, S. 25.

eingetrockneten Gels. 10. Die Gels, die wenig oder nicht wieder aufquellen. 11. Das Entstehen von mit Luft gefüllten Hohlräumen bei der Austrocknung. 12. Differenz des Lichtbrechungsvermögens zwischen L_1 und L_2. Die Ergebnisse dieser Besprechung werden folgendermafsen zusammengefafst. „Die Gelbildung ist die Trennung einer Lösung anfänglich in zwei Flüssigkeiten, wovon die eine ($L_1^{\text{coll.}}$) einen gröfseren Zusammenhang (Viscosität) hat als die andere ($L_2^{\text{fl.}}$) und ein Gewebe bildet, das theilweise die zweite absorbirt hält, theilweise einschliefst. Durch verschiedene Ursachen: der Einflufs einer dritten Substanz — die Zeit — die Verdampfung von $L_2^{\text{fl.}}$ — geht $L_1^{\text{coll.}}$ continuirlich in den festen Zustand über, bleibt amorph, und bildet schliefslich eine glas- oder hornartige Substanz. Die Erscheinung der Ueberführung der Gels in einen Gel mit einer anderen Flüssigkeit — ihre osmotischen Eigenschaften — die Quellbarkeit — die Auspreſsbarkeit — das Entstehen von Hohlräumen — der auf continuirliche Weise von Temperatur und Dampfdruck abhängige Gang der Verdampfung der Flüssigkeit (Wasser, Alkohol u. s. w.) beim Eintrocknen, und bei der Wiederabsorption dieser Flüssigkeit — alle diese Erscheinungen lassen sich mit der Annahme eines zusammenhängenden Gewebes einer amorphen Substanz vereinbaren." *Kpl.*

J. M. van Bemmelen. Die Absorption. III. Abhandlung[1]. — An Hand sehr umfangreicher Tabellen werden besprochen: A. Die Hohlräume, die bei der Entwässerung des *Hydrogels von* SiO_2 entstehen. B. Der Verlust des Absorptionsvermögens der *Colloide.* C. Die *Umsetzung von krystallinischen Hydraten in amorphe Substanzen* (Absorptionsverbindungen). Aus den Ergebnissen, zu denen der Verfasser gelangt, seien die folgenden Punkte hervorgehoben: 1. Die Coagulation oder Gelbildung läfst sich betrachten als Trennung der Flüssigkeit in ein Gewebe von SiO_2, das Wasser absorbirt hält ($L_1^{\text{coll.}}$), und in Wasser, das im Gewebe eingeschlossen ist ($L_2^{\text{fl.}}$). 2. Vor dem „Umschlag" entstehen bei der Entwässerung keine wasserleeren Räume im Gelgewebe; dieses zieht sich zusammen und die Volumenabnahme entspricht der verdampften Wassermenge. 3. Bei weiterer Entwässerung verdampft auch das Wasser aus dem Colloid ($L_1^{\text{coll.}}$). 4. Wenn die Entwässerung bis zu einem gewissen Gehalte unter einem gewissen Dampfdrucke fortgeschritten ist, tritt der „Umschlag" auf, der zu betrachten ist als erneute Trennung des Gels

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 18, 98—146.

in einen neuen Colloidkörper und Wasser, welches weniger fest als vor dem Umschlag gebunden ist. 5. Nach dem „Umschlag" ziehen die Gewebetheile sich nicht weiter zusammen, weil sich darin Hohlräume bilden. Diese Hohlräume absorbiren Luft unter starkem Capillardruck. Nach dem Umschlag ist die Entwässerung umkehrbar geworden, jedoch tritt Hysteresis auf. 6. Die Modificationen, die der Gel erfährt: a) durch Bildung in einer concentrirteren SiO_2-Lösung, b) durch langsame Entwässerung, c) durch die Zeit, bewirken eine Abschwächung des Absorptionsvermögens, was sich durch früheren Eintritt des Umschlages bemerkbar macht. 7. Die Glühhitze bringt den Verlust des Absorptionsvermögens hervor. 8. Colloidale Körper, wie die Gels von Al_2O_3, Fe_2O_3, Cr_2O_3, SnO_2, MnO_2, MgO, BeO u. s. w. zeigen analoge Erscheinungen im Absorptionsvermögen, im Verlust und in der Aufnahme von Flüssigkeiten, in den Modificationen durch die Bereitung, die Zeit und die Erhitzung. 9. Colloidale Körper können in krystallinische übergehen; aber auch chemische Hydrate [$Be(OH)_2$, $Al_2(OH)_6$] können in Absorptionsverbindungen umgewandelt werden. Diese zeigen dann in jeder Beziehung den Charakter von Colloiden. 10. Die Gele folgen den Gesetzen der amorphen Substanzen; sie gehen continuirlich von den flüssigen in den festen Zustand über, bilden keine chemischen Verbindungen mit Wasser, Alkoholen, Säuren, sondern *Absorptionsverbindungen*, in denen Molekularkräfte das Gleichgewicht beherrschen. *Kpl.*

R. Greig Smith. Flockung als Hülfsmittel bei Laboratoriumsarbeiten. II. Theil [1]). — Im Anschlufs an die frühere Mittheilung [2]) giebt der Verfasser eine Zusammenstellung einer Reihe älterer Arbeiten, die sich mit der Ausfällung (Ausflockung) suspendirter Stoffe durch Salze beschäftigen, und bespricht die verschiedenen zur Erklärung dieses Vorganges aufgestellten Theorien. *Kpl.*

Thermochemie.

H. Schoentjes. Ueber ein handliches Pyrometer, beruhend auf der Anwendung eines Weston'schen Millivoltmeters in Verbindung mit einem Thermoelement aus Platin und 10 Proc. Platin-

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. **17**, 117—118. — [2]) Daselbst **16**, 871; JB. f. 1897, S. 408.

Rhodium-Legirung[1]). — Das vom Verfasser sehr eingehend beschriebene Instrument soll für die Messung von Temperaturen bis zu 1775° brauchbar sein und einen Genauigkeitsgrad von etwa 5° C. besitzen. Weder das Princip noch die Anordnung des Apparates weichen von der bisher üblichen ab, doch ist eine genaue Discussion der möglichen Fehlerquellen hervorzuheben. Den Temperaturcoëfficienten des Platindrahtes bestimmte Schoentjes zu 0,0033 zwischen 0 und 100°, den des Rhodiums im gleichen Intervall zu 0,00119. *R.*

Edm. van Aubel. Ueber die Temperaturmessung mittelst eines Eisen-Constantan-Thermoelementes[2]). — Der Verfasser stellt die bisher über die Verwendung derartiger Thermoelemente vorhandene Literatur zusammen, da dies von Rubens[3]) und von Czermak[4]) nicht mit der nöthigen Vollständigkeit geschehen ist. *R.*

Charles H. Lees. Ueber die Wärmeleitfähigkeit einfacher und zusammengesetzter fester und flüssiger Stoffe und ihre Veränderung mit der Temperatur[5]). — Es wurde eine Reihe von Versuchen ausgeführt, um den *Einfluſs der Temperatur auf die Wärmeleitfähigkeit* und die *Beziehung* zu bestimmen, die *zwischen dem Leitungsvermögen eines Gemisches und demjenigen der einzelnen Componenten desselben* besteht. Der Apparat hierzu bestand aus einer Reihe kreisrunder Kupferscheiben, in welche die Löthstellen von Thermoelementen eingelassen waren. Die zu untersuchenden Substanzen wurden zwischen die Scheiben gebracht, die eine derselben wurde durch eine Drahtspirale elektrisch geheizt und dann wurde die Erwärmung der anderen Scheiben thermoelektrisch gemessen. Ungefähr 30 Substanzen wurden bei Temperaturen zwischen 15 und 50° untersucht, wobei folgende allgemeine Resultate sich ergaben. 1. Schlechtleitende feste Körper verlieren zumeist noch an Leitfähigkeit in der Nähe von 40°. Das Glas allein macht eine Ausnahme. 2. Für die Flüssigkeiten gilt dasselbe schon bei 30°. 3. Beim Schmelzpunkt erleidet das Leitvermögen eine plötzliche sprungweise Veränderung. 4. Das Leitvermögen eines Gemisches liegt zwischen denjenigen seiner Componenten, doch ist es keine lineare Function der Zusammensetzung. 5. Das Leitvermögen von Flüssigkeitsgemischen nimmt mit steigender Temperatur ab in der Nähe von 30°, un-

[1]) Arch. ph. nat. [4] 5, 136—141. — [2]) Daselbst [4] 6, 169—171. — [3]) Zeitschr. f. Instrumentenkunde 18, 65. — [4]) Daselbst, S. 135. — [5]) Lond. R. Soc. Proc. 62, 286.

gefähr in der gleichen Weise wie die Leitfähigkeiten der Componenten. *R.*

T. Tommasi. Bemerkungen über das Princip der gröfsten Arbeit [1]). — Der Verfasser führt einige Beispiele von *Reactionen* und *elektrochemischen Processen* an, die in ihrem Verlaufe dem Principe widersprechen, dafs jede Umsetzung stets in dem Sinne verlaufe, in welchem der *gröfste Betrag von freier Energie* entwickelt wird. So wird aus gemischten Lösungen von *Kupfernitrat* und *Silbernitrat* bei der Elektrolyse nicht zuerst alles Silber abgeschieden, wie zu erwarten wäre, da die Bildungswärme des Silbernitrats kleiner ist als die des Kupfernitrats, sondern aus Lösungen, die auf 100 Mol. Wasser enthalten 30 Kupfernitrat und 2 Silbernitrat, fällt zunächst reines Kupfer aus, aus Lösungen mit 87 Kupfernitrat und 2 Silbernitrat eine Legirung von 1 At. Kupfer und 1 At. Silber. Das Kaliumchlorat wird in wässeriger Lösung durch die Elektrolyse nicht reducirt, sondern zu Perchlorat oxydirt, obwohl bei der Reduction ein gröfserer Wärmebetrag frei würde. Auch verläuft die Elektrolyse einer wässerigen Lösung von Wasserstoffsuperoxyd nicht im Sinne der gröfsten Wärmeentwickelung. Das Superoxyd bleibt unverändert und nur das Wasser wird zersetzt. Auch wird in der Kette Zink | Schwefelsäure | Wasserstoffsuperoxyd und Kupfersulfat | Kupfer das Kupfer eher abgeschieden, als Zersetzung des Superoxydes erfolgt, wie das Gesetz vom Arbeitsmaximum erfordern würde. Tommasi schlägt daher vor, das Princip von der „*maximalen*“ Arbeitsleistung durch ein Princip der „minimalen“ Arbeitsleistung zu ersetzen, welches dahin zu formuliren wäre, dafs von zwei möglichen Umsetzungen stets diejenige erfolgt, die zu ihrer *Einleitung* die geringste Energiemenge erfordert, ganz unabhängig davon, ob die im weiteren Verlaufe entwickelte Wärmemenge dem Princip der maximalen Wärmetönung gehorcht oder nicht. *R.*

S. Tanatar und B. Klimenko. Salzbildung in alkoholischer Lösung [2]). — Nach der Theorie der elektrolytischen Dissociation stellt die *Neutralisationswärme* der Basen und Säuren in wässerigen Lösungen, da hier die Dissociation nahezu vollständig ist, im Wesentlichen nur die Bildungswärme des Wassers aus seinen freien Ionen dar. In alkoholischer Lösung hingegen ist der Zerfall der Basen und Säuren nur gering; zu der obigen Wärmetönung kommt also hier noch sehr wesentlich die Dissociations-

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 19, 439—441. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 27, 172—174.

wärme der Basen und Säuren hinzu. Es sind also hier wesentlich andere Wärmetönungen zu erwarten, besonders wenn Ammoniak sich mit den Säuren vereinigt, also überhaupt keine Wasserbildung stattfindet. Die Neutralisationswärmen in $^1/_{10}$-normalen Lösungen wurden folgendermaſsen bestimmt:

Benzoësäure	+ Kalihydrat	6,847 Cal.
	+ Ammoniak	12,643 „
Milchsäure	+ Kalihydrat	7,180 „
	+ Ammoniak	14,031 „

R.

Ed. von Stackelberg. Ueber Lösungs- und Verdünnungswärmen[1]). — Es wurden die beim Auflösen fester Stoffe in ihren eigenen Lösungen absorbirten oder entwickelten Wärmemengen gemessen, um für die *Abhängigkeit der Lösungswärme von der Concentration* einen besseren Ausdruck zu finden, als ihn im Allgemeinen die häufig untersuchten calorimetrischen Auflösungen in wechselnden Mengen des Lösungsmittels oder die nur mit groſsen Versuchsfehlern ausführbaren Wärmemessungen bei der Verdünnung liefern können. Die Messungen erstreckten sich auf verschieden concentrirte wässerige Lösungen folgender Substanzen: Kaliumchlorat, Kaliumbromat, Kaliumjodat, Kaliumperchlorat, Kaliumbichromat, Baryumnitrat, Kaliumchlorid, Ammoniumchlorid, Natriumchlorid, Natriumnitrat, Kaliumnitrat und Rohrzucker. Durch Extrapolirung wurden bestimmt die Lösungswärmen in der gesättigten und in der unendlich verdünnten Lösung. Bezüglich letzterer sei hervorgehoben, daſs sie von der gewöhnlich an ihrer Stelle benutzten Lösungswärme in 0,005 normaler Lösung noch um 5 bis 15 Proc. verschieden ist. Die theoretische Berechnung der *Verdünnungswärme* muſs berücksichtigen 1. die geringe Wärmemenge, die, wie bei der Ausdehnung eines Gases in einen leeren Raum, hier bei der Hinzufügung von weiteren Mengen des Lösungsmittels auftreten kann, 2. die Dissociationswärme der sich weiter ionisirenden Salze, 3. noch einen Ausdruck, der die Aenderung des *Binnendruckes* der Lösungen in Rechnung zieht. Es gelang jedoch nicht, eine den Versuchsergebnissen genügende Beziehung theoretisch abzuleiten. Auch die *Temperaturcoëfficienten der Lösungs- und Verdünnungswärmen* wurden gemessen und es ergab sich hierbei, daſs die Verdünnungswärmen aller wässerigen Lösungen mit der Temperatur abnehmen, daſs meist für die Lösungswärmen eines Salzes in wechselnden Wassermengen dasselbe gilt und daſs die Lösungswärmen eines Salzes in seinen eigenen verdünnten

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **26**, 533—563.

Lösungen ebenfalls negative Temperaturcoëfficienten haben. Die theoretische Beziehung zwischen dem Temperaturcoëfficienten der Lösungswärme und der Löslichkeit wurde an den Fällen des Kaliumchlorats, Baryumbutyrats und Natriumsulfats geprüft. Insbesondere wurde auch die Frage discutirt, unter welchen Bedingungen die Löslichkeit ein Maximum bei steigender Temperatur aufweisen kann. *R.*

P. Zuboff. Bestimmung der Verbrennungswärmen einiger organischer Verbindungen [1]. — Verfasser bestimmte die Verbrennungswärmen organischer Flüssigkeiten mit der Berthelot-schen Bombe. Das Calorimeter fafste 2,1 Liter Wasser, welches vor jedem Versuch abgewogen wurde. Als specifische Wärme des Wassers bei 20° galt die Zahl Regnault's 1,0012. Der Rührer wurde durch einen Elektromotor bewegt. Das Calorimeter war mit Berthelot'schen Hüllen umgeben. Statt des Asbestfitils wurde ein Collodiumbändchen angewandt, welches an dem Platindraht befestigt wurde. Für die Fälle, wo das Collodium mit der Substanz reagirt, wurde ein Eisendraht angewandt, wie es bei festen Körpern üblich ist. Für leicht verdampfende Flüssigkeiten diente ein Platingläschen mit einer seitlich angeschmolzenen Platinröhre. Das Gläschen war mit einer Collodiumhülle verdeckt; die Flüssigkeit wurde durch das Seitenröhrchen eingefüllt und letzteres mit einem Platinstopfen verschlossen. Die Entzündung geschah durch Erhitzen einer der Collodiumhülle anliegenden Platinspirale. Alle angewandten Substanzen wurden durch Siedepunktsbestimmung und Analyse controlirt. Die gefundenen Zahlen, auf 1 g-Mol. der Substanz bezogen, in grofsen Calorien, sind auf S. 112 zusammengestellt. Die Verbrennungswärmen für den dampfförmigen Zustand wurden nach den Daten Luginin's für die Wärmecapacität der Flüssigkeiten und für die Verdampfungswärmen berechnet. Eingeklammert sind diejenigen Zahlen, wo die Berechnung aus Mangel an directen Bestimmungen auf Grund von Daten für nahe verwandte Verbindungen erfolgt ist. — Auf Grund dieser Zahlen schliefst Verfasser, dafs die Verbrennungswärmen isomerer Verbindungen derselben Reihe nicht identisch sind, und desto geringer werden, je mehr die Verbindung von der normalen Structur abweicht. So ist die Verbrennungswärme der normalen primären Alkohole etwas gröfser, als die der secundären und Isoalkohole, die Verbrennungswärme dieser letzteren etwas gröfser als die der tertiären. Dieselbe Regelmäfsigkeit tritt auch bei den Ketonen auf. *Tit.*

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 30, 926—950.

		Wärmecapacität des Wassers nach Regnault			Wärmecapacität des Wassers nach Bartoli, Stracciati und Lüdin		
		In flüssigem Zustande		In gasförm. Zustande	In flüssigem Zustande		In gasförm. Zustande
		Bei const. Volumen	Bei const. Druck	Bei const. Druck	Bei const. Volumen	Bei const. Druck	Bei const. Druck
Kohlenwasserstoffe	Octan	1313,3	1315,9	1330,9	1310,7	1313,4	1328,4
	Decan	1624,3	1627,5	1647,7	1621,1	1624,3	1644,5
	Trimethyläthylen	802,6	804,1	(809,4)	801,0	802,5	(807,8)
	Hexylen	960,6	962,3	—	958,7	960,5	—
	Hexamethylen	944,0	945,7	—	942,2	943,9	—
	Methylpentamethylen	945,7	947,4	—	943,9	945,6	—
Alkohole	Normaler Propylalkohol	484,5	485,4	498,2	483,6	484,4	497,2
	Isopropylalkohol	478,8	479,7	491,8	477,9	478,7	490,8
	Normaler Butylalkohol	643,8	645,0	660,1	642,5	643,7	658,8
	Isobutylalkohol	641,0	642,2	656,8	639,8	640,9	655,5
	Tertiärer Butylalkohol	634,5	635,7	(649,0)	633,3	634,4	647,7
	Gährungsamylalkohol	798,1	799,6	816,5	796,5	798,0	814,9
	Dimethyläthylcarbinol	790,8	792,3	807,0	789,3	790,7	805,4
	Heptylalkohol	1113,9	1115,9	(1140,1)	1111,7	1113,8	(1137,9)
Ketone	Methyläthylketon	587,4	588,3	598,1	586,3	587,1	596,9
	Methylpropylketon	740,9	742,1	(753,6)	739,5	740,6	(752,1)
	Methylisopropylketon	740,2	741,4	752,4	738,8	739,9	750,9
	Diäthylketon	741,9	743,1	754,8	740,5	741,6	753,3
	Methylbutylketon	902,8	904,3	918,5	901,0	902,5	916,7
	Pinakolin	899,4	900,9	(913,9)	897,6	899,1	(912,1)
	Dipropylketon	1059,4	1061,1	1077,5	1057,3	1059,1	1075,5
	Methylhexylketon	1215,3	1217,3	1237,6	1212,9	1215,0	1235,3
Ester	Kohlensäuredimethylester	344,2	344,2	355,0	343,5	343,5	354,3
	Kohlensäurediäthylester	653,8	654,4	668,9	652,5	653,1	667,6

Spectralanalyse.

John Landauer. Die Spectralanalyse. Mit 44 in den Text eingedruckten Holzstichen und einer Spectraltafel. 8°. VIII und 174 S. Braunschweig, Friedr. Vieweg u. Sohn, 1896. Preis 4 Mk. — Das Buch ist ein etwas erweiterter Neudruck des im Fehling-Hell'schen neuen Handwörterbuch erschienenen Artikels des Verfassers über Spectralanalyse. Es bringt im allgemeinen Theil die physikalische Grundlage der Spectralanalyse, die Apparate und anderen spectroskopischen Hülfsmittel und die Theorien der Entstehung der verschiedenen Emissions- und Absorptionsspectren, den Einflufs des Aggregatzustandes, des Lösungsmittels, des Druckes, der Temperatur u. s. w., ferner die Anschauungen und Beobachtungen über die Beziehungen zwischen den Linien desselben Elementes und zwischen den Spectren verschiedener Elemente. Im speciellen Theil werden die Emissionsspectren der Elemente und ihrer spectroskopisch wichtigen Verbindungen und die Absorptionsverbindungen von Gasen, homogenen Flüssigkeiten und Lösungen besprochen, ferner die Spectren der Sonne, ihrer Protuberanzen und Flecke, der Sonnenfackeln, der Corona u. s. w., der übrigen Himmelskörper, des Nordlichtes, Zodiakallichtes und des Blitzes und die Verschiebungen der Linien in Folge von Bewegungen der strahlenden Körper. Wegen der sachgemäfsen, leicht verständlichen Erklärung aller hierher gehörigen Beobachtungsmethoden und Theorien dient das Buch als vorzügliches Hülfsmittel für den Studirenden zur Einführung in die Spectralanalyse, wegen der Reichhaltigkeit der Zahlenangaben und der Vollständigkeit der Literatur dient es als bequemes Handbuch bei spectroskopischen Untersuchungen. Es ist also das Buch in jeder Hinsicht warm zu empfehlen. *Bdl.*

Le Chatelier und O. Boudouard. Ueber die Strahlung von Glühkörpern [1]). — Ueber die Auerbrenner sind zahlreiche Theorien aufgestellt worden, welche alle exceptionelle Phänomene zur Erklärung der hohen Lichtintensität heranziehen, mit den Thatsachen aber im Widerspruch stehen. Die Verfasser haben über diesen Punkt umfangreiche Versuche angestellt, indem sie verschiedene Materien, wie Platin, Fe_2O_3 und andere und endlich Auer'sche Glühstrümpfe in Auerbrennern unter gleichen Bedingungen erhitzten und kommen dabei zu folgender Theorie: Der Glühkörper besteht aus einer Materie, deren Emissionsvermögen

[1]) Compt. rend. 126, 1861—1864.

bei der Wirkungstemperatur für verschiedene Strahlengattungen verschieden ist. Sein vortheilhafter Lichtertrag resultirt aus der Eigenschaft, für blau, grün und gelb ein aufserordentlich grofses, für roth ein geringeres und für ultraroth ein noch unbedeutenderes Emissionsvermögen zu besitzen. Daher ist der in Form sichtbarer Strahlen abgegebene Energietheil sehr grofs, wenn auch der Gesammtwerth an ausgestrahlter Energie geringer ist, als der von einem schwarzen Körper bei derselben Temperatur. Ein solcher würde indessen unter genau denselben Heizbedingungen eine viel niedrigere Temperatur annehmen und nur geringe Leuchtkraft besitzen. *Tl.*

Nic. Teclu. Das Magnetradiometer [1]). — Verfasser hat das Diaphanometer [2]) für praktische Untersuchungszwecke eingerichtet. Die Bestimmungen erfolgen nicht auf Grund der gleichen Rotationsgeschwindigkeit der Schaufeln zweier Radiometer, sondern durch den Schaufelausschlag eines einzigen hier in Verwendung stehenden Radiometers. Die äufserste Spitze einer Radiometerschaufel ist mit einer dünnen Eisenschicht von 2 bis 3 mg Gewicht fest bekleidet, so dafs die Bewegung der Schaufeln aufser durch Licht auch durch einen Magneten hervorgerufen werden kann und bei gleichzeitiger Einwirkung beider Kräfte die Stellung der Radiometerschaufel in der Richtung der Resultirenden beider ist. Das Radiometer, die Lichtquelle und der Magnet befinden sich auf einer Messingschiene mit Millimetertheilung und Nonius und können gegen einander verschoben werden; die beiden ersteren sind wie früher mit aufsen und innen geschwärzten Hülsen umgeben, welche Oeffnungen für die Lichtstrahlen und für die Beobachtung haben. Der Ausschlag der Schaufelspitzen wird an einer Scala auf der Aufsenseite der Radiometerglaswand abgelesen, die durch ein Licht hinter einer mattgeschliffenen Glasplatte beleuchtet ist. Für relative Bestimmungen wird mit Hülfe des Magneten, der durch einen Strom von genau bekannter Gröfse erregt wird, die mit Eisen versehene Radiometerschaufel auf den Nullpunkt der Scala eingestellt und dann das Mafs der directen Strahlenwirkung einer Lichtquelle ermittelt. Befindet sich nun ein durchscheinender Gegenstand vor dem Radiometer, so mufs die Lichtquelle verschoben werden, um wieder den früheren Ausschlag zu geben. Der nunmehrige Abstand der Lichtquelle vom Radiometer ist dann ein Mafs für die indirecte Strahlenwirkung der Lichtquelle. Setzt man die Wirkung der directen

[1]) J. pr. Chem. [2] 58, 255—260. — [2]) Daselbst [2] 47, 578.

Strahlen = 100, so folgt aus den abgelesenen Abständen der directen und indirecten Strahlenwirkung auf Grund des Lichtgesetzes die Diaphanität des durchleuchteten Objectes in Procenten. Gestützt auf eine Lichteinheit, z. B. auf die einer Amylacetatflamme, kann das Diaphanometer direct als Photometer benutzt werden, wenn man die Diaphanometerlampe durch die Amylacetatlampe ersetzt und durch Verschiebung der letzteren die Entfernung vom Radiometer feststellt, in welcher der Ausschlag der der Diaphanometerlampe ist. Man erhält so das Aichmafs für photometrische Messungen, von welchen Verfasser für eine Reihe von elektrischen Lampen zahlenmäfsige Belege anführt. Für sehr genaue Bestimmungen wird als Lichteinheit die Weifsgluth eines 70 mm langen und 0,4 mm dicken Platiniridiumdrahtes angewandt, die durch einen Accumulatorenstrom von 14,4 Amp. und 4,4 Volt erzeugt wird. Die Bestimmung der Lichtqualitäten der Lichteinheit erfolgt mit Hülfe gefärbter Gläser, die vor das Radiometer gestellt werden. Lichtquellen von bedeutenderer Intensität werden durch Ermittelung der Wirkung eines aliquoten Theiles ihrer Intensität mit Hülfe eines regulirbaren Spaltes bestimmt. *B.*

J. Kanonnikoff. Ueber das Verhältnifs des Lichtbrechungsvermögens eines Körpers im flüssigen und gasförmigen Zustand[1]). — Berechnet man aus dem Brechungscoëfficienten n nach der bekannten Lorenz'schen Formel das specifische Brechungsvermögen

$$r = \frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2)d},$$

so stellt sich heraus, dafs das Verhältnifs des specifischen Brechungsvermögens im flüssigen Zustand r_1 und im gasförmigen r eine Constante ist: $r/r_1 = Const.$ Aus den 37 berechneten Verbindungen, für die Verfasser die Daten bei Landolt entlehnte, stimmen 32 innerhalb 4 Proc. mit der Formel überein, und nur ein Fall giebt die gröfste Abweichung 9 Proc. — Verfasser stellt folgenden Satz auf: „Das Verhältnifs des specifischen Lichtbrechungsvermögens der Körper im gasförmigen und flüssigen Zustande ist für alle Körper eine constante Gröfse und ist gleich der Dichte des Körpers, auf den die Dichte des untersuchten Körpers im gasförmigen Zustand bezogen ist.“ Bezieht man also die Dichten der Gase auf das Wasser bei 4° als Einheit, so ist das Verhältnifs $r/r_1 = D = 1$. Kennt man eine der Gröfsen r oder r_1, so läfst sich die andere daraus berechnen. Verfasser führt

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 30, 965—975.

mehrere Beispiele an; in allen stimmen die gefundenen und berechneten Gröfsen sehr gut überein. — Nach der elektromagnetischen Lichttheorie ist die Gröfse

$$v = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$$

das Verhältnifs des von einem Körper wirklich eingenommenen Volums zum scheinbaren. Ist v dies Verhältnifs im Gaszustand und v_1 im flüssigen, so folgt aus dem obigen: $v/v_1 = d/d_1$, d. h. diese Verhältnisse verhalten sich wie die Dichten der entsprechenden Zustände. Die Richtigkeit dieser Ableitung wird durch eine Tabelle bekräftigt. Verfasser beabsichtigt das Verhältnifs v/v_1, das er *den Verdichtungscoëfficienten* benennt, weiter zu untersuchen. *Tit.*

Ernst Edw. Sundwik. Ueber die Refraction von Lösungen und eine einfache Methode, den Gehalt der Lösungen vermittelst der Refraction zu bestimmen [1]). — Um aus Refractionsbestimmungen den Gehalt einer Lösung feststellen zu können, leitet der Verfasser zum Theil aus Versuchen über Natriumchloridlösungen den Satz ab: Wenn gleiche Quantitäten desselben Stoffes zu verschiedenen Volumen gelöst werden, so stehen die Volumina (V und V') in umgekehrtem Verhältnifs zu den (durch die Refraction des Lösungsmittels β verminderten) Refractionen (b und b') der Lösungen, d. h. $V : V' = (b' - \beta) : (b - \beta)$. Bestätigt wird diese Gleichung an Versuchen mit Lösungen von *Ferrosulfat* und *Glycerin* in Wasser, *Benzoësäureanhydrid* in Toluol und *Toluol* in Alkohol. Man ist also in der Lage, nach obiger Gleichung den Gehalt einer Lösung aus Refractionsbestimmungen festzustellen. Voraussetzung hierfür ist, dafs die Lösungen nicht zu concentrirt sind, weil dann Abweichungen eintreten. *Kpl.*

William Ramsay und Morris W. Travers. Ueber die Lichtbrechung von Luft, Sauerstoff, Stickstoff, Argon, Wasserstoff und Helium [2]). — Ramsay und Travers untersuchten das *Brechungsvermögen* der erwähnten Gase mit Hülfe eines von Lord Rayleigh beschriebenen sehr empfindlichen Apparates, indem sie sowohl die Brechung derselben gegen Luft als auch gegen die anderen einfachen Gase bestimmten. Sie erhielten, die Brechung der Luft = 1 gesetzt, folgende Werthe für die D-Linie:

---

[1]) Pharm. Centr.-H. **39**, 681—685. — [2]) Lond. R. Soc. Proc. **62**, 225—232; Zeitschr. physik. Chem. **25**, 100—106.

	Geg. Luft	Sauerstoff	Stickstoff	Wasserstoff	Argon
Wasserstoff	0,4733	0,4737	0,4727	—	—
Sauerstoff	0,9243	—	0,9247	0,9237	0,9261
Stickstoff	1,0163	1,0155	—	1,0170	1,0191
Argon	0,9596	0,9577	0,9572	—	—
Kohlensäure	—	1,5316	—	—	—

Aus der Tabelle ergiebt sich, dafs die mittelbar berechneten Zahlen sich in durchaus genügender Uebereinstimmung mit den durch unmittelbaren Vergleich mit der Luft gewonnenen finden. Berechnen wir nun aber die *Brechung der Luft* aus diesen Zahlen und den Dichten der Bestandtheile, so wird dieselbe:

Sauerstoff	0,9243 .	20,91	Proc.
Stickstoff	1,0163 .	78,15	„
Argon	0,9596 .	0,94	„
Summa . .	0,99653 Proc.		

Es ergiebt sich also, dafs die Brechung des Luftgemenges etwas kleiner ist, als es sich aus den Brechungen der Bestandtheile und ihrem Procentgehalt berechnet. Bei einem *Wasserstoff-Heliumgemenge* stimmte ebenfalls die Berechnung nicht mit dem Versuch, hier war der berechnete Werth aber um 3 Proc. zu grofs, bei einem *Kohlensäure-Sauerstoffgemenge* war er wie bei Luft um etwa 0,3 Proc. zu klein. Es mufs daher geschlossen werden, dafs die Gase nicht, wie Dalton voraussetzte, indifferent für die Gegenwart eines anderen Gases sind, sondern dafs sie gegenseitig ihre Eigenschaften bei der Mischung abändern, ähnlich wie dies die Flüssigkeiten thun, wenn auch in geringerem Grade. Bei grofsen Drucken und kleinen Volumen ändert diese gegenseitige Einwirkung sogar die Volumenverhältnisse, wie experimentell festgestellt ist. Dieser Einflufs mufs bei kleinen Drucken und grofsen Volumen bestehen bleiben, wenn es auch nicht immer möglich sein wird, hinreichend genaue Druck- und Volumenmessungen zu ihrem Nachweise auszuführen. Die Brechung hingegen scheint ein hinreichend feines Hülfsmittel zu ihrer Entdeckung zu sein, denn das Brechungsvermögen ist nach der Theorie von Lorenz und Lorentz eine Function der Dielektricitätsconstante und somit des Covolumens der Gase, das leichter durch die Anwesenheit anderer Gase beeinflufst wird als das Volumen selbst. *R.*

J. Kanonnikoff. Ueber das Polarisationsvermögen chemischer Verbindungen. I. Mittheilung[1]). — Schon im Jahre 1815 hat Brewster gezeigt, dafs bei einem bestimmten Einfallswinkel i das reflectirte Licht vollständig polarisirt wird. Wenn n der Brechungscoëfficient des Mediums ist, so ist $tg\, i = n$. Verfasser führt jetzt eine neue Gröfse J, die er das *Polarisationsvermögen* oder *specifische Polarisation* bezeichnet, ein. Dieselbe ist $J = i/d$, wo d die Dichte des Mittels. Diese Gröfse verändert sich mit der Wellenlänge des einfallenden Lichtes nach der Formel $J_\lambda = a - b\lambda + c\lambda^2$. So stimmt für Wasser die Formel: $J_\lambda = 54{,}442 - 0{,}3520\,\lambda + 0{,}02448\,\lambda^2$ innerhalb der zweiten Decimale. Ebenso gut stimmt die Formel für Methylalkohol. — Der Einflufs der Temperatur auf die Gröfse J läfst sich durch die Formel $J_t = a + bt + ct^2$ ausdrücken. Das Glied a bezieht sich auf die Temperatur 0°. Die Uebereinstimmung ist sehr gut. Für das Wasser hat die Gröfse J ausnahmsweise ein Minimum bei + 4° und läfst sich von dieser Temperatur an mit der Formel $J_t = 53{,}128 + 0{,}00257\,t + 0{,}00171\,t^2$ ausdrücken. Der Zuwachs der Gröfse J für jeden Temperaturgrad ist für jede Wellenlänge eine constante Gröfse, so dafs in der obigen Formel $a + bt + ct^2$ die Gröfsen b und c für jeden einzelnen Stoff unabhängig von der Wellenlänge denselben Werth haben und nur die Gröfse a mit der Wellenlänge sich ändert. Die Abhängigkeit der specifischen Polarisation von der chemischen Zusammensetzung des Körpers läfst sich durch die Formel ausdrücken: $J = a - bd + cd^2$, wo d die Dichte und a, b, c Constanten, die für jede homologe Reihe einen bestimmten Werth haben. Wir lassen eine Zusammenstellung der vom Verfasser berechneten Werthe von J folgen:

Kohlenwasserstoffe	C_nH_{2n+2}	$J = 210{,}688 - 282{,}30\,d + 132{,}00\,d^2$
	C_nH_{2n} (mit offener Kette)	$J = 211{,}931 - 284{,}16\,d + 132{,}44\,d^2$
	C_nH_{2n} (mit geschlossener Kette)	$J = 206{,}241 - 266{,}45\,d + 118{,}70\,d^2$
	der Benzolreihe	$J = 144{,}198 - 116{,}81\,d + 29{,}20\,d^2$
Amine		$J = 134{,}306 - 83{,}427\,d + 2{,}147\,d^2$

Auf diese Weise kann man die Gröfse J für das unbekannte Glied jeder Reihe berechnen und auch die Angehörigkeit zu einer bestimmten Reihe und die Genauigkeit der Bestimmung des Brechungscoëfficienten und der Dichte prüfen. Verfasser beabsichtigt eine eingehende Betrachtung der einzelnen Verhältnisse, insbesondere im Falle von Lösungen und von polymeren Stoffen.

Tit.

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 30, 374—386.

L. M. Dennis. Eine neue Form des Entladers für Funkenspectra von Lösungen [1]. — Um das Spritzen der Flüssigkeit gegen den Spalt des *Spectrometers* zu verhüten, werden die Polspitzen des Entladers in manchen Fällen mit einem Glasrohr umgeben. Wird aber ein Funken von nur mäfsiger Intensität benutzt, so hält die gegen die Wandung des Röhrchens geschleuderte Flüssigkeit den gröfsten Theil des Lichtes zurück und verdunkelt das Spectrum. Werden aber freie Polspitzen angewendet, so ist es nöthig, die Funkenstrecke weit vor dem Spalte aufzustellen und auch hierdurch wird die Lichtintensität ungebührlich geschwächt. Dennis hat deshalb eine Vorrichtung angegeben, die im Wesentlichen aus einem kurzen, mit der Lösung bis zum oberen Rande gefüllten Glasröhrchen besteht, aus dem ein von einem Platindrahte getragenes Graphithütchen hervorragt. Der Spalt wird vor dem Spritzen der Salzlösung durch eine Glasplatte geschützt, die leichter zu reinigen ist, als die sonst benutzten Glasröhrchen. *R.*

H. Hemmelmann. Verbessertes Absorptionsfläschchen für Spectralanalyse [2]. — Um ein schnelles Füllen und Entleeren der Absorptionsfläschchen zu erreichen, hat Verfasser dieselben mit zwei Oeffnungen an den beiden Enden versehen. Die Fläschchen sind 20 cm lang, 1,8 cm hoch und 1,1 cm breit und haben abgeschliffene und polirte Endflächen. Aufserdem zeichnen sie sich dadurch vor anderen aus, dafs sie keine gekittete Stellen besitzen, welche sehr leicht undicht werden und das Kästchen unbrauchbar machen. Die Fläschchen werden von H. Geifsler Nachf. in Bonn in den Handel gebracht. *B.*

Alfred Kalähne. Ueber die Spectra einiger Elemente bei der stetigen Glimmentladung in Geifsler'schen Röhren und die Abhängigkeit der Lichtstrahlung von Stromstärke und Druck [3]. — Die *Spectra einiger Metalle (Quecksilber, Cadmium, Natrium, Zinn und Blei) sowie einiger Metalloide (Stickstoff, Jod, Brom)* wurden in Geifsler'schen Röhren untersucht und theilweise photometrisch gemessen, sowohl bei der *continuirlichen Entladung* einer aus 600 Elementen bestehenden Accumulatoren Hochspgs.-Batterie von 1200 Volt Spannung als auch bei der *gewöhnlichen* mittelst Inductorium erzeugten *Glimmentladung.* Die Geifsler'schen Röhren hatten die von Schuster vorgeschlagene H-Form und waren bei den Versuchen mit Metalldämpfen zur Vermeidung der

---

[1] Zeitschr. anorg. Chem. 16, 19—21; Amer. Chem. Soc. J. 20, 1—3. — [2] Chemikerzeit. 22, 298. — [3] Ann. Phys. 65, 815—848.

Oxydation mit verdünntem Stickstoff gefüllt. Es ergab sich, dafs nicht nur die Metalloide, sondern auch die Metalle (Hg, Cd, Zn, Na) bei der stetigen Entladung im Geifslerrohr neben den Linienspectren solche niederer Ordnung (Bandenspectra) liefern. Bei den discontinuirlichen Entladungen des Inductoriums werden dieselben Spectra beobachtet, nur mit dem Unterschied, dafs die an relativ niedrige Temperaturen gebundenen Bandenspectra hier gegenüber dem Linienspectrum schwächer entwickelt sind. Der *Potentialgradient*, d. h. das Potentialgefälle in Volt pro Centimeter im positiven Glimmlicht, war beim Quecksilber in engen Röhren nicht constant, sondern nahm mit wachsender Stromstärke ab. Die von Angström bei Stickstoff und Wasserstoff beobachtete *Proportionalität zwischen Lichtstrahlung und Stromstärke* gilt beim Quecksilber- und Cadmiumdampf nicht; beim Cadmium wächst die Intensität der Linien schneller, beim Quecksilber langsamer als die Stromstärke. Die Abweichung vom Proportionalitätsgesetz wird bei Hg mit abnehmender Rohrweite gröfser. Der Druck in den Röhren äufsert einen Einflufs insofern, als bei constanter Stromstärke die Intensität der Linien im Hg- wie im Cd-Spectrum mit steigendem Drucke abnimmt, die Intensität des continuirlichen (Banden-) Spectrums dagegen zunimmt. *R.*

Edm. van Aubel. Einwirkung des Magnetismus auf die Gasspectra[1]. — Der Verfasser untersuchte die Einwirkung eines starken magnetischen Feldes auf die Entladungserscheinungen in Geifsler'schen Röhren, die mit verschiedenen Gasen gefüllt waren. Das *Chlorspectrum* wies einige neue glänzende Linien auf, während andere Linien desselben verblafsten. In dem *Schwefelspectrum* trat an Stelle der Banden ein glänzendes Linienspectrum. Gleichzeitig begann das Rohr in der Nähe der Kathode mit apfelgrüner Farbe zu fluoresciren. Es sei hier bemerkt, dafs das Linienspectrum in gleicher Weise durch Einschaltung von Leydener Flaschen in den Stromkreis erhalten wird, das Bandenspectrum dagegen durch schwache Entladungen. Das Spectrum des *Fluorsiliciums* wird im magnetischen Felde vollkommen verändert, es erscheinen sehr helle Doppellinien im Roth, Orange und Grün und eine neue helle Linie im äufsersten Violett. Die sonst sichtbaren Banden und eine helle Linie im Grün verschwinden fast vollständig. Der Verfasser glaubt, dafs der Einflufs des Magnetismus zurückzuführen ist auf eine Veränderung des elektrischen Widerstandes der Gase in den Röhren. *R.*

---

[1]) J. de physique, Juliheft 1898.

Thomas Preston. Ueber die Veränderung der Spectra des Eisens und anderer Stoffe unter der Einwirkung eines starken magnetischen Feldes [1]). — Der Verfasser stellte mit Hülfe eines ausgezeichneten Rowland'schen *Concavgitters* neue, 19 engl. Zoll lange *Spectralphotographien* her zur weiteren Erforschung der zuerst von Zeeman beobachteten Thatsache, dafs die *Spectrallinien* im starken *magnetischen Felde* verdoppelt oder verdreifacht werden. Zeeman glaubte gefunden zu haben, dafs die Linien doppelt erscheinen, wenn die magnetischen Kraftlinien parallel, aber dreifach, wenn dieselben senkrecht zu den Lichtstrahlen stehen. Preston fand nun, dafs in dem letzteren Falle keineswegs immer eine Verdreifachung eintritt, vielmehr sind hier vier Fälle möglich. Entweder wird die sonst einfache Linie in ein Triplet aufgelöst, bestehend aus zwei schwachen Seitenlinien und einer starken Nebenlinie, die eben so viel Licht enthält, wie die Seitenlinien zusammengenommen. Oder es entsteht ein Quartett, in welchem die beiden Seitenlinien fast alles Licht enthalten, die beiden mittleren dagegen nur schwach ausgebildet sind und scheinbar aus der Spaltung der starken Nebenlinie eines Triplets hervorgegangen sind. Hierzu gehört z. B. die gelbe *D*-Linie und die blaue Cadmiumlinie, während den ersten Fall repräsentiren die violette Cadmiumlinie (4678) und die violette Linie des Zink (4680). Ein dritter Fall ist derjenige, wo nur eine Verdoppelung eintritt, selbst bei senkrecht stehenden Kraftlinien des magnetischen Feldes, doch kann hier vielleicht die mittlere Linie eines Triplets durch Absorption in den Dämpfen zum Verschwinden gebracht sein. Die letzte Möglichkeit besteht darin, dafs die Linien des gewöhnlichen Spectrums fast gar nicht verändert oder höchstens nur wenig verbreitert werden. Preston hatte erwartet, dafs das Eisenspectrum besonders stark durch den Magnetismus beeinflufst würde, dies war jedoch nicht der Fall, im Gegentheil, die Veränderungen waren hier schwächer als beim Cadmium- und Zinkspectrum. Die Veränderungen der Linien waren scheinbar ganz unabhängig von der Lage derselben im Spectrum, doch glaubt Preston, dafs gewisse Gesetzmäfsigkeiten sicher durch eingehendere Untersuchungen zu Tage gefördert werden. Den Grund für die Verdoppelung oder Verdreifachung glaubt Preston in einer ungleichmäfsigen Beeinflussung der Bewegungsfreiheit der Ionen in den drei auf einander senkrechten Schwingungsrichtungen sehen zu müssen. Die Linien der Gasspectra werden im

[1]) Lond. R. Soc. Proc. **63**, 26—31.

magnetischen Felde übrigens nicht wie bei den Metallspectren in scharf gesonderte Doublets oder Triplets aufgelöst, sondern nur verbreitert und verwaschen, ganz analog wie dies durch eine Vermehrung des Gasdruckes geschieht. *R.*

Birkeland. Ueber das Spectrum der Kathodenstrahlen [1]. — Ein sehr enges Bündel von *Kathodenstrahlen*, das auf eine Glasplatte auffallend dort Luminescenzerscheinungen hervorruft, wird durch Einwirkung magnetischer oder elektrostatischer Kräfte mehr oder weniger stark abgelenkt und dabei zu einem *Spectrum* aus einander gezogen. Man kann hieraus schliefsen, dafs das Bündel aus Strahlen verschiedener Gattungen besteht. Das Aussehen des Spectrums hängt nicht ab von der Natur des im Rohre enthaltenen Gases, wohl aber von der Gestalt der Kathode und einigen physikalischen Bedingungen des Stromkreises. Unter Benutzung einer *Aluminiumkathode* und bei Füllung der Röhre mit Wasserstoff bestand das Spectrum aus vier hellen, durch dunkle Zwischenräume getrennten Banden. Wird ein *Wasserwiderstand* vor die Kathode geschaltet, so entsteht ein einziger breiter Streifen, werden *Capacitäten* (isolirte Metallkugeln) parallel geschaltet, so zieht die Bande sich zusammen und löst sich in feine Streifen auf, die ihre Lage bei jeder einzelnen Entladung verändern. Je gröfser die Capacität ist, desto geringer wird die Zahl der Streifen. Die Einschaltung von Widerstand oder von Capacitäten auf Seiten der Anode sind ohne Einflufs auf die Erscheinung. Auch das Eintreten der *Schichtungen* in dem Gasraum und die Lage derselben ist nur von den physikalischen Bedingungen der Kathode abhängig, nicht von denen der Anode, obgleich sie sich an letzterer zuerst ausbilden. Die Einschaltung von Capacitäten hat auf die Schichtungen keinerlei Einflufs, sie scheinen in erster Linie durch die Eigenschaften des Gasraumes bedingt zu werden. Es scheint also, als ob von der Kathode zwei Arten von Stromstöfsen ausgesandt würden, 1. intermittirende Entladungen (Kathodenstrahlen), deren Eigenschaften von den physikalischen Bedingungen des Stromkreises abhängen (Potentialdifferenz zwischen Anode und Kathode, Capacität und Widerstand auf der Seite der Kathode), 2. Stromstöfse, welche die Streifungen veranlassen und nur von der Natur des Gases in der Entladungsröhre abhängen. *R.*

A. de Gramont. Spectralanalyse nichtleitender Verbindungen mit Hülfe geschmolzener Salze [2]. — Zu *spectroskopischen Untersuchungen der schwer flüchtigen* und die *Elektricität nicht leitenden*

---

[1]) Compt. rend. **126**, 228—231. — [2]) Daselbst, S. 1155—1157.

Mineralien und analytischen Niederschläge, insbesondere der Silicate, Sulfate, Sulfide, Fluoride, Carbonate, Oxyde u. s. w. empfiehlt de Gramont dieselben in der Form feiner Pulver in eine Perle von geschmolzenem *Lithiumcarbonat* einzutragen und so der Einwirkung der elektrischen Funkenentladung auszusetzen. Das Lithiumcarbonat ist zu diesem Zwecke weitaus die geeignetste Substanz, einmal wegen der relativen Einfachheit seines eigenen Spectrums, dann auch, weil es am leichtesten schmelzbar ist und die Spectra der anderen darin aufgelösten Elemente am besten zur Entwickelung kommen läfst. *R.*

A. de Gramont. Spectralanalyse einiger nicht leitenden Mineralien mittelst geschmolzener Salze und Spectralreactionen einiger Elemente [1]). — Es werden die Resultate angegeben, welche nach der im vorstehenden Referat beschriebenen Methode bei der spectroskopischen Untersuchung einer gröfseren Anzahl von Mineralien erhalten wurden. Die Spectrallinien der nach der chemischen Analyse in denselben vorhandenen Elemente traten fast durchweg deutlich hervor; mitunter konnten sogar solche Nebenbestandtheile spectralanalytisch erkannt werden, die der chemischen Analyse entgangen waren. Eisen, Nickel und Bor konnten nicht nachgewiesen werden, ersteres wenigstens nur im Eisenglanz durch die hauptsächlichsten Linien. Ebenso entzog sich im Kryolith das Fluor der Beobachtung selbst bei verstärkter elektrischer Entladung. Auch das Erkennen des Schwefels war mit Schwierigkeiten verbunden. *R.*

R. S. Hutton. Das zusammengesetzte Linienspectrum des Wasserstoffs [2]). — Die Frage, ob das zusammengesetzte *Linienspectrum dem Wasserstoff* selbst eigenthümlich ist, oder ob es geringen Verunreinigungen mit *Kohlenwasserstoffen* zuzuschreiben ist, kann noch nicht als gelöst angesehen werden, besonders in Hinsicht auf die von Cornu mitgetheilte Beobachtung, dafs geringe Beimengungen von Sauerstoff dieses Spectrum abschwächen oder sogar ganz verschwinden lassen. Hutton legte bei seinen Versuchen besonderen Werth auf die Reinheit des verwendeten Wasserstoffs. Er stellte denselben dar einmal durch Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure mit Elektroden aus Zinkamalgam, die den Sauerstoff banden. Um den Wasserstoff noch weiter zu reinigen, liefs er denselben durch Palladiumblech absorbiren, das von jeder etwa vorhandenen Spur Kohlenwasserstoff durch Aus-

---

[1]) Compt. rend. 126, 1513—1515; Bull. soc. chim. [3] 19, 742—746. — [2]) Phil. Mag. [5] 46, 338—343.

glühen in Sauerstoff gereinigt war. Im Vacuum gab das Palladium dann gewissermaſsen destillirten Wasserstoff ab. Das mit demselben erhaltene Spectrum war durchaus normal, die Gesammtfarbe war graublau und nicht roth. Ein zweites Verfahren zur Darstellung von Wasserstoff bestand darin, daſs Ammoniak in der Rothgluth zersetzt und der Wasserstoff vom Stickstoff mittelst Diffusion durch die Wandung eines glühenden Platinrohres getrennt wurde. Auch mit dem so bereiteten Wasserstoff erhielt Hutton genau dasselbe Spectrum wie im vorigen Falle. Auffallend war der Einfluſs einer geringen Menge reinen, durch Erhitzen von Kaliumpermanganat gewonnenen Sauerstoffs. Die Gesammtfarbe des Spectrums wurde, selbst bei minimalen Spuren von Sauerstoff, sofort roth und das zweite Spectrum verschwand bis auf seine am meisten hervorstechenden Linien. *R.*

Heinrich Konen. Ueber die Spectren des Jods[1]). — Mit Ausnahme einer einzigen zuverlässigen Messung des Absorptionsspectrums liegen beim *Jod* keine genauen *Spectralbeobachtungen* vor, da alle Experimentatoren nur mit schwachen spectroskopischen Hülfsmitteln arbeiteten und mit dem bloſsen Auge beobachteten. Konen unternahm es daher, mit Hülfe verschiedener sehr guter Rowland'scher Gitter, photographische Aufnahmen der unter verschiedenen Bedingungen erhaltenen Jodspectra zu machen. Es wurden beobachtet: 1. In Vacuumröhren ein Linien- und ein Bandenspectrum. 2. Zwei verschiedene Flammenspectra. 3. Ein Glühspectrum in erhitzten Gefäſsen. 4. Ein Linienspectrum in Funken, welche auf geschmolzene Salze schlugen und 5. ein Fluorescenzspectrum. An der Hand der für die einzelnen Spectra aufgestellten Tabellen der Wellenlängen wird die Uebereinstimmung derselben sowie der muthmaſsliche Grund der auftretenden Verschiedenheiten discutirt. *R.*

J. W. Brühl. Spectrochemie des Stickstoffs. VI. Die Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs im homogenen, flüssigen und gasförmigen Zustande[2]). — Im experimentellen Theile der Abhandlung wurden die *spectrischen Constanten* (Refraction und Dispersion) für die charakteristischen Atomgruppen einer groſsen Reihe von verschiedenen Classen zugehörigen Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs abgeleitet. Die vergleichende Betrachtung des spectrochemischen Verhaltens des Stickstoffs und seiner Verbindungen mit gleichzeitiger Berücksichtigung der Bildungsweisen

---

[1]) Ann. Phys. 65, 257—286. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 25, 577—650; Ber. 31, 1350—1370.

und der chemischen Umsetzungen dieser Körper führt dann zu Schlüssen über die Constitution derselben, von denen nur folgende hervorgehoben werden sollen. Das *Azooxybenzol* hat sich als zu den Azoverbindungen gehörig erwiesen, und man darf ihm die Constitution

$$C_6H_5N{=}NC_6H_5 \text{ (N}{=}\text{O am ersten N)} \quad \text{oder} \quad C_6H_5N{-}NC_6H_5 \text{ (O an beiden N)}$$

zuschreiben. Auch die *Nitrosacylamine* verhalten sich als Diazoverbindungen. Die wahrscheinlichste Constitution für die *Alkylnitramine, Dialkylnitramine* und *Alkylnitrourethane* ist auszudrücken durch eine Combination von fünfwerthigem und dreiwerthigem Stickstoff mit ausschliefslich einfach gebundenem Sauerstoff, wie solche durch das Structurschema

$$\begin{matrix}x\\y\end{matrix}\!>N<\!\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\!>N$$

dargestellt wird, in welchem x und y Alkyle, Acyle oder Wasserstoff sein können. Durch den Vergleich der *Nitrokohlenwasserstoffe* mit den Alkylnitriten, für welche die Constitution RO–N=O angenommen wurde, hat sich die Structur der erstgenannten Körper zu $R{-}N<\!\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\!>$ feststellen lassen, und zwar sowohl für die aliphatischen als auch für die aromatischen Nitrokohlenwasserstoffe. Für die freie *Salpetrigsäure* in Lösungen ist die Formel HO–N=N– unwahrscheinlich, wahrscheinlicher die Zusammensetzung $N(OH)_3$. Für die *Salpetersäure*, ihre Ester und Salze ist keine der bisher gebräuchlichen Structurformeln

$$XO{-}N<\!\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\!> \quad \text{oder} \quad XO{-}N\!\begin{matrix}{/\!\!/}O\\{\backslash\!\!\backslash}O\end{matrix}$$

zulässig. Die den Thatsachen allein entsprechende Constitution wird durch die Formel XO–O–N=O ausgedrückt. Für die Säure selbst dürfte es als wahrscheinlich anzunehmen sein, dafs ein sehr lockeres Molekulargefüge vorliegt, in welchem der Wasserstoff um den Complex NO_3 rotirend mit allen drei Sauerstoffatomen abwechselnd in Beziehung tritt, wie sich durch obige Structurformel, als Rotationsphase gedacht, ausdrücken läfst. Die Valenzhypothese zeigt bei dem Studium der Stickstoffverbindungen grofse Schwächen. Die gewöhnliche Annahme, nach welcher die Affinität der Atome nur in bestimmten gegenüber allen Elementen gleichen Valenzeinheiten zur Wirksamkeit kommt, so dafs z. B. der Stickstoff nur drei- oder fünfwerthig oder mit freien Valenzen auftritt, ist in dieser schematischen Auffassung sicher unzutreffend. Gerade

bei den einfachsten Stickstoffverbindungen versagt die auf die Valenzhypothese gegründete Structurlehre: das Stickoxydul und der molekulare Stickstoff haben überhaupt keine Structurformel. *R.*

J. W. Brühl. Spectrochemie des Stickstoffs. VII. Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs in gelöstem Zustande[1]. — In Folge des noch immer nicht genügend bekannten Einflusses der verschiedenen Lösungsmittel auf die gelösten Substanzen sind die Schlüsse, welche man aus dem spectrochemischen Verhalten der in Lösung untersuchten Körper ziehen kann, namentlich wenn Medium und Gelöstes von sehr heterogener Natur sind, mit gröſserer Unsicherheit behaftet, als dies bei homogenem, flüssigem oder gasförmigem Zustand der Fall ist. Immerhin aber ergeben sich Aufschlüsse auch hier aus den optischen Eigenschaften der gelösten Stoffe, um so eher, wenn es sich um die Constitution isomerer oder analoger Körper handelt, zumal wenn diese in gleichen oder ähnlichen Solventien auflösbar sind. Die von Brühl aus den Refractionsconstanten gelöster Stickstoffsauerstoffverbindungen für die chemische Constitution derselben gezogenen Schlüsse haben daher eine gewisse Wahrscheinlichkeit für sich. Im *Nitrosobenzol* zeigt die Nitrosogruppe eine gewisse Analogie mit dem in den Alkylnitriten vorhandenen Complex –N=O, im *Tetramethyläthylennitrosochlorid*, $C_2(CH_3)_4ClNO$, dagegen scheint keine echte Nitrosoverbindung, sondern eine ringförmige Combination vorzuliegen. Das *Phenylhydroxylamin* scheint dieselbe Constitution zu besitzen wie die aliphatischen Hydroxylamine des Typus RHN.OH. Nach Versuchen am p-Nitrodiazobenzol-o-methyläther scheint den *Diazobenzolsauerstoffäthern* die Structur der Isodiazotate, RN=NOCH$_3$, zuzukommen, nicht aber die Diazoniumformel

RN≡N
|
OCH$_3$

Das *Nitrourethan* erwies sich als ein echtes carbäthoxylirtes Nitramid, dem nach allen Analogien die Structur

$$\begin{matrix} C_2H_5.O.CO \\ H \end{matrix} \!\!>\! N \!\overset{O}{\underset{O}{\diamond}}\! N$$

zukommt. Alle diazoartigen Formen, ebenso die Typen

$$\underset{\diagdown\,O\,\diagup}{RN\!-\!\!-\!N}.OH \quad \text{und} \quad \underset{\;\;|\;OH}{RN\!-\!N\!=\!O}$$

[1] Zeitschr. physik. Chem. 26, 47—76.

sind theils aus optischen, theils aus chemischen Gründen ausgeschlossen. Die Beobachtungen an vier verschiedenen *Diazobenzolsäuren* machten es wahrscheinlich, dafs diese ebenso constituirt sind wie die aliphatischen primären und secundären Nitramine und Nitramide. Die *p-Nitro-diazobenzolsäure* dagegen verhält sich wie ein diazoartiges Gebilde. Die Isomerie zwischen den primären *Nitraminen* und *Isonitraminen* ist wahrscheinlich auszudrücken durch die Structurformeln

R\ /O\
>N< >N
H/ \O/

und

R.N—N=O
.
OH

Nitramine — Primäre Isonitramine. *R.*

A. J. Ferreira da Silva. Atomrefraction der Metalle in Metallcarbonylen und chemische Constitution dieser Verbindungen [1]). — Bekanntlich ist die *Molekularrefraction* des Nickeltetracarbonyls gröfser als sich aus der Summirung des Refractionswerthes des Nickels und des freien Kohlenoxyds ergiebt. Es ist ja freilich eine allgemein gültige Regel, dafs die Atomrefraction der Elemente zunimmt mit der Anzahl der von ihnen in einer Verbindung bethätigten Valenzen. So hat das freie Kohlenoxyd die Molekularrefraction 7,50, ist die CO-Gruppe aber durch ihre noch verfügbaren Valenzen gebunden, z. B. im Chinon, Diacetyl, Dipropionyl, Tetrachlortetraketohexamethylen, Dibromdichlortetraketohexamethylen, so steigt der ihr zukommende Refractionswerth auf 8,29 bis 9,13. Im Nickeltetracarbonyl würde derselbe jedoch bis auf 11,95 erhöht werden müssen. Es ist daher nicht unwahrscheinlich, dafs sich hier noch andere Umstände geltend machen, und dafs die Berechnung der Molekularrefraction durch Summirung der einzelnen Factoren versagt. *R.*

A. de Gramont. Dissociationsspectren geschmolzener Salze: Schwefel, Phosphor, feste Phosphorverbindungen [2]). — Der Verfasser theilt die Resultate seiner spectralen Beobachtungen an *Schwefel* und *Schwefelverbindungen* mit und giebt eine Tabelle der hauptsächlichsten diesem Elemente entsprechenden Linien. Besonders deutlich treten die drei im grünen Theile gelegenen Dublets hervor: 547,35 bis 543; 534,35 bis 532,1; 521,95 bis 520,2. Die charakteristischen im *Phosphorspectrum* sind das Triplet 604,3 bis 603,55 bis 602,6 im Roth und das Doublet 460,4 bis 458,95 im Blau. Die Methode der geschmolzenen Salze gestattet nicht nur die Untersuchung der leicht schmelzbaren Alkaliphosphate,

[1]) Bull. soc. chim. [3] 19, 441—445. — [2]) Daselbst, S. 54—57, 57—58, 58—59.

sondern auch der schwer flüchtigen und die Elektricität nicht leitenden Phosphorverbindungen. Das Spectrum des Phosphors kam überall deutlich zur Geltung, besonders konnte neben dem Eisen das Triplet im Roth leicht erkannt werden, weil das Eisen gerade in diesem Theile des Spectrums nur schwache Linien hat. Im Gufseisen war der Phosphor so bis zum Gehalt von 2 Proc. herab gut nachzuweisen. *R.*

A. de Gramont. Dissociationsspectra geschmolzener Salze: Metalloide: Kohlenstoff und Silicium [1]). — Das *Kohlenstoffspectrum* wurde untersucht an geschmolzenen Carbonaten, Cyaniden, Sulfocyaniden und Sulfocarbonaten, dasjenige des Siliciums an verschiedenen geschmolzenen Silicaten und am reinen Silicium selbst. *R.*

A. de Gramont. Einige Spectralbeobachtungen an Aluminium, Tellur, Selen [2]). — Der Verfasser theilt mit, dafs in den von ihm beobachteten Spectren einiger bekannter Elemente manche Linien fehlten, die von anderen Beobachtern als denselben zugehörig angegeben werden. Im *Aluminiumspectrum* fand de Gramont zwei rothe und eine grüne Linie nicht wieder (637,13, 634,48 und 505,66), die von Thalén erwähnt wurden. Es scheint, dafs diese Linien dem Silicium zukommen (636,97, 634,22, 506,00). Die zum Dublet des Siliciums noch gehörige Linie 504,55 dürfte von Thalén als die Luftlinie 504,51 angesehen worden sein. Die Linie 464,52, die sonst auch dem Aluminium zugeschrieben wird, konnte de Gramont ebenfalls nicht bemerken, sie scheint dem Eisen oder noch eher wohl der Luft zu entsprechen. Beim *Tellur* führt Thalén drei grüne Linien auf (521,7, 515,3, 510,5), die dem Kupfer eigenthümlich sind. Sie fehlen im Spectrum des sorgfältig gereinigten Tellurs. Auch im *Selenspectrum* pflegen diese drei grünen Kupferlinien aufgeführt zu werden, z. B. von Hittorf und Plücker. Auch de Gramont selbst hat früher geglaubt, dafs sie einer Nebenserie des Selenspectrums zuzurechnen wären. Durch Bestimmungen an Seleniten mit Hülfe der geschmolzenen Salze und an sorgfältigst gereinigtem Selen konnte jedoch festgestellt werden, dafs die obigen Linien dem Selen nicht eigenthümlich sind. In den meisten Mineralien findet sich das Selen mit Kupfer verunreinigt vor, so z. B. im Clausthalit (PbSe), woraus der bisher verbreitete Irrthum sich allerdings leicht erklärt. *R.*

Ernst Deufsen. Ueber die Absorption der Uranylsalze [3]). — Die *Absorptionsstreifen* der *Uranylverbindungen* beginnen im

[1]) Bull. soc. chim. [3] 19, 548—550, 550—551. — [2]) Compt. rend. 127, 866—868. — [3]) Ann. Phys. 66, 1128—1148.

Grünblau und reichen bis ins Ultraviolette, es war daher eine vollständige Beobachtung und Untersuchung derselben nur auf photographischem Wege möglich. Als Lichtquelle benutzte Deufsen einen Auerbrenner; das Spectrum entwickelte er mittelst eines ebenen Gitters von 14000 Linien auf den Zoll. Es wurden untersucht Lösungen von Uranylnitrat, Uranylchlorid, Uranylsulfat, Uranylacetat und Uranyloxalat, als Lösungsmittel dienten dabei Wasser, Aethylalkohol, Glycerin, Aether, Aceton und Essigester. Es ergab sich, dafs die Absorptionsstreifen nahezu dieselbe Lage haben in den Lösungen der leicht löslichen Salze (Nitrat und Chlorid) einerseits und in denjenigen der schwer löslichen Salze andererseits, zwischen beiden Gruppen bestehen jedoch ausgeprägte Differenzen. Vergleicht man die *Absorptionsspectra* desselben Salzes *in verschiedenen Lösungsmitteln*, so findet man, dafs die Kundt'sche Regel im Allgemeinen nur bei den schwer löslichen Salzen gilt, bei den leichter löslichen dagegen nicht, weshalb Deufsen hier eine „chemische Beeinflussung“ annimmt. Aufser der qualitativen Verschiebung der Absorptionsstreifen findet beim Uebergang von einem Lösungsmittel zum anderen auch eine *quantitative Veränderung* der Absorption statt, sogar schon dann, wenn die erstere nur klein ist. Die Absorption nimmt in der alkoholischen Lösung gegen die wässerige um etwa das Doppelte zu, in der Glycerinlösung steigt sie auf das Fünf- bis Zehnfache. Auch ein Zusatz von Essigsäure zu der wässerigen Lösung des Acetats steigert die Absorption. Es mag hervorgehoben werden, dafs Deufsen alle Erscheinungen und besonders die Verschiedenheiten im Verhalten der einzelnen Salze nur auf die mehr oder weniger grofse Löslichkeit derselben zurückführen will, die elektrolytische Dissociation und der naheliegende Einflufs einer Veränderung derselben durch den Uebergang zu einem anderen Lösungsmittel wird überhaupt nicht beachtet. *R.*

W. N. Hartley und J. J. Dobbie. Die ultravioletten Absorptionsspectra einiger Kohlenstoffverbindungen mit geschlossener Kette [1]). — Es war früher nachgewiesen, dafs *Benzol*, *Naphtalin*, *Anthracen*, *Phenantren*, ihre Homologen und Hydroxyl-, Carboxyl-, Amido- und sonstigen Derivate, ferner *Pyridin*, *Picolin* und *Chinolin* im *Ultraviolett* ausgesprochene *Absorptionsbanden* besitzen. Die Kohlenstoffverbindungen mit offener Kette dagegen, die *Paraffine* und ihre mannigfachen Derivate zeigen zwar auch Absorption im Ultraviolett, aber niemals charakteristische Banden.

---

[1]) Chem. Soc. J. 73, 598—606.

Dasselbe ist der Fall bei Substanzen wie *Hexachlorbenzol* oder den *Terpenen*, die nicht den Benzolring enthalten. Es war daher zu erwarten, dafs auch bei solchen Stoffen, die Ringe aus vier bis sechs einfach gebundenen oder aus zwei Paaren doppelt gebundener Kohlenstoffatome aufweisen, die Absorptionsstreifen im Ultraviolett fehlen. Die Verfasser fanden diese Vermuthung an folgenden Stoffen bestätigt: *Furfuraldehyd*, *Furfuramid*, *Brenzschleimsäure*, *Furfuran*, *Diketohexamethylen*, *Pyrrol*, *Thiophen*. *R.*

W. N. Hartley und J. J. Dobbie. Bemerkung über die Absorptionsbanden im Spectrum des Benzols [1]). — Es war früher mitgetheilt, dafs das *Absorptionsspectrum* des *Benzols* sechs Banden enthält, von denen vier schärfer, zwei schwächer ausgebildet sind. Da aber kein gutes continuirliches Spectrum zu erhalten war, konnten die schwächeren Banden nicht genügend genau bestimmt werden. Durch Benutzung eines weiten Spaltes, schwacher Linsen und starker zwischen Cadmiumelektroden übergehender Funken konnte indessen ein continuirliches Spectrum erhalten werden, dessen Streifen zudem scharf genug waren, um eine Messung zu gestatten. Die Banden erschienen dabei alle nach dem rothen Ende des Spectrum hin aus einander gezogen, was wohl dafür spricht, dafs die Banden aus Liniengruppen bestehen, die nach der stärker brechbaren Seite stärker ausgebildet und näher an einander gerückt sind. Die von Pauer im Benzoldampf gefundene Linie $\lambda = 2670$ ist mit der ersten, die Linien $\lambda = 2390 - 2360$ sind mit der sechsten Absorptionsbande des Benzols in alkoholischer Lösung identisch. *R.*

C. A. Schunck. Photographische Untersuchung der Absorptionsspectra des Chlorophylls und seiner Derivate im Bereiche der violetten und ultravioletten Strahlen [2]). — Es werden *photographische* Reproductionen mitgetheilt der *Absorptionsspectra* des *Chlorophylls* und der folgenden Derivate: *Chrysophyll*, *Carotin*, *Phylloxanthin*, *Phyllocyanin*, *Alkalochlorophyll*, *Phyllotaonin*, *Aethyl-Phyllotaonin*, *Phylloporphyrin*. Allen charakteristisch ist eine Absorptionsbande zwischen den Linien *G* und *M*, die ihre Lage in den einzelnen Fällen nur wenig verändert. Das *Phylloporphyrin* und das Hämoglobinderivat *Hämatoporphyrin* haben nahezu dasselbe Spectrum, nur besteht die Bande beim ersteren aus zwei Theilen, während sie beim letzteren einfach ist. *R.*

J. H. Gladstone und Walter Hibbert. Weitere Versuche über die Absorption der Röntgenstrahlen durch chemische Ver-

---

[1]) Chem. Soc. J. 73, 695—697. — [2]) Lond. R. Soc. Proc. [5] 63, 389—396.

bindungen [1]. — Unter Benutzung des Lummer-Brodhun-Photometers und Anordnung der gleichzeitig exponirten Objecte in größerer Entfernung, etwa 38 cm, von der Ausstrahlung wurden folgende Resultate gefunden: Reflexion und Refraction scheinen nicht ganz ausgeschlossen (polirte Glasplatte war mit fein gepulverter Substanz desselben Glases verglichen). Bei Verwendung von Paraffin im festen und flüssigen Zustande war kein Unterschied wahrzunehmen. Krystallpulver des Doppelsulfats von Kupfer und Ammon gab dieselbe Absorption wie ein Gemisch der zwei Salze für sich; chemische Vereinigung ist also ohne Einfluß auf das Resultat. Fein vertheiltes metallisches Kupfer absorbirte etwa 2 Proc. mehr Strahlen als CuO und Cu_2O. Auch die Aenderung der Werthigkeit ist von nicht bemerkbarem Einfluß (HgO und Hg_2O; ähnlich Blei; ferner die Ferro- und Ferrioxalate). Für Kohlenwasserstoffe wurden folgende Vergleichszahlen gefunden, Kohle = 100 eingesetzt: Anthracen 96, Naphtalin 93, Amyl. hydr. 96,5, Terpentinöl 95, Benzol 94,5. Die Absorption der Röntgenstrahlen durch einen zusammengesetzten Körper ist fast gänzlich abhängig von der Absorption durch seine Bestandtheile. — Der zur Verwendung gekommene Apparat wurde in ähnlicher Form wenig später von Röntgen beschrieben. *Z.*

Drehungsvermögen.

H. Landolt. Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen und dessen praktische Anwendungen. Unter Mitwirkung von O. Schönrock, P. Lindner, F. Schütt, L. Berndt und T. Posner. Zweite gänzlich umgearbeitete Auflage. Mit eingedruckten Abbildungen. 8°. XXV und 655 S. Braunschweig 1898. Friedr. Vieweg und Sohn. Preis geb. 18 Mk. — Zwischen der 1879 erschienenen ersten Auflage des Werkes und der vorliegenden liegt die glänzende Bestätigung der schon in jener gewürdigten Theorien von van 't Hoff und Le Bel über den Zusammenhang zwischen Drehung und Constitution. Dadurch allein wurde, abgesehen von den übrigen Fortschritten auf diesem Gebiete, eine vollständige Umarbeitung nöthig. Im ersten Theil werden die allgemeinen Verhältnisse der optischen Activität behandelt, insbesondere die Classification der activen Stoffe, die Natur des Drehungsvermögens, die Theorie desselben und das Ver-

[1]) Chem. News 78, 199—200; JB. f. 1897, S. 234.

hältnifs der optischen Isomeren zu einander und zu den Racemkörpern. (Ein Abschnitt über die zur Ausführung von Spaltversuchen geeigneten Pilze rührt von Lindner her.) Der zweite Theil bringt die physikalischen Gesetze der Circularpolarisation, der dritte den Begriff der specifischen Drehung von homogenen und gelösten Stoffen, der von O. Schönrock bearbeitete vierte Theil die Apparate und Methoden zur Bestimmung der specifischen Drehung, der von F. Schütt herrührende fünfte Theil die praktischen Anwendung des optischen Drehungsvermögens und der sechste unter Mitwirkung von Berndt, Posner und Rimbach bearbeitete Theil die Rotationsconstanten activer Körper. In allen Theilen ist das Buch ein Meisterwerk, das bei der grofsen Bedeutung des Drehungsvermögens für Krystallographie, physikalische, organische, analytische und technische Chemie die weiteste Verbreitung finden mufs, und das die Fundamente liefert, auf denen die — namentlich wegen des noch ungeklärten Einflusses des Lösungsmittels und der Concentration nöthige — Forschung weiter arbeiten kann. Aber nicht nur dem Forscher und dem Studirenden, auch dem praktischen Chemiker ist das Buch ein nöthiges und überaus nützliches Hülfsmittel, für das wir dem Herausgeber wärmsten Dank schulden. *Bdl.*

Hermann Traube. Ueber das optische Drehungsvermögen von Körpern im krystallisirten und im amorphen Zustande [1]. — In einer früheren Arbeit [2] hatte Traube nachgewiesen, dafs bei Substanzen, welche im *amorphen* und im *krystallisirten Zustande* die Polarisationsebene des Lichtes drehen, entweder 1. das molekulare Drehungsvermögen in den Krystallen unverändert bleibt oder 2. zu dem molekularen Drehungsvermögen noch eine besondere Krystalldrehung hinzutritt. Ferner hatte sich ergeben, dafs zwischen dem Sinne des Drehungsvermögens im amorphen und im krystallisirten Zustande ein Zusammenhang nur in der Art besteht, dafs aus einer in Lösung activen Substanz nur Krystalle einer Drehungsrichtung entstehen können, ohne dafs dabei die Drehungsrichtung in den Krystallen dieselbe zu bleiben braucht, wie die in Lösung. Es ist nun gelungen, zwei weitere Substanzen zu ermitteln, das *weinsaure Antimonoxydcinchonin* und das *saure äpfelsaure Zink*, bei denen das in den Krystallen zu beobachtende Drehungsvermögen gegenüber dem molekularen an Stärke zunimmt und gleichzeitig die Richtung dieses letzteren dieselbe

[1]) Neues Jahrb. f. Mineral., 11, Beilage-Band, 623—630. — [2]) Daselbst, 10, 798.

bleibt. Traube beschreibt die Darstellung und die optischen Eigenschaften der erwähnten beiden Substanzen. Mit dem tetragonalen Zinkbimalat isomorph sind noch die Bimalate des Magnesiums, Kupfers, Kobalts, Nickels und Mangans. Diese Substanzen konnten jedoch noch nicht in Krystallen erhalten werden, die zur Untersuchung ihres Drehungsvermögens geeignet waren. *R.*

L. Tschugaeff. Ueber den Einfluſs der Association der Flüssigkeiten auf das optische Drehungsvermögen derselben [1]). — Das Gesetz von Oudemans-Landolt sagt aus, daſs die wässerigen Lösungen *starker Elektrolyte* gleiche *Molekulardrehungen* zeigen, wenn sie einen gemeinsamen, optisch activen Bestandtheil enthalten. Nach Crompton [2]) soll dies aber nicht, wie jetzt fast allgemein angenommen wird, auf elektrolytische Dissociation und dem Freiwerden der activen Ionen beruhen, er nimmt vielmehr an, daſs die Elektrolyte in wässeriger Lösung durchweg monomolekular sind und daſs der *Associationszustand* in erster Linie für das Drehungsvermögen maſsgebend ist. Diese Regel soll nach Crompton besonders auch für die *optisch activen Ester* gültig sein. Tschugaeff weist indessen an dem Beispiel einiger Mentholester (Phenylacetyl-, Phenylpropionyl-, m-Toluyl- und o-Toluylester) nach, daſs trotz des gleichen Associationszustandes das molekulare Drehungsvermögen sehr verschieden sein kann. Dasselbe gilt bei den Xanthogensäureestern des l-Amylalkohols. Noch schlagender spricht gegen die Crompton'sche Auffassung der folgende Umstand. Der gewöhnliche Amylalkohol ist linksdrehend, seine Ester dagegen drehen sämmtlich rechts und zwar um so mehr, je höher man in der Reihe der aliphatischen Homologen aufsteigt. Wenn dies nach Crompton auf einer stufenweisen Abnahme der Association beruhen würde, so müſste die Drehung des Amylalkohols derjenigen der Ester durch jeden Umstand näher gerückt werden, der eine Abnahme der Association bewirkt. Dies ist aber keineswegs der Fall. Nach Versuchen von Guye und Aston [3]) und von Guye und Amaral [4]) zeigt Amylalkohol im Dampfzustande und ebenso in verdünnter wässeriger Lösung eine noch stärkere Linksdrehung als im flüssigen Zustande und bei niederer Temperatur. Die Dampfdichte und die Gefrierpunktserniedrigung weisen zudem auf den monomolekularen Zustand hin, eine Association ist also hier überhaupt gänzlich ausgeschlossen. *R.*

---

[1]) Ber. 31, 2451—2454. — [2]) Chem. Soc. J. 71, 946; JB. f. 1897, S. 44. — [3]) Compt. rend. 125, 819. — [4]) Arch. de Genève [3] 33, 409.

Richard Pribram und Carl Glücksmann. Ueber den Zusammenhang zwischen Volumänderung und dem specifischen Drehungsvermögen activer Lösungen. [III., IV. und V. Mittheilung[1]).] — Das bisher allgemein übliche Verfahren, die *Aenderung der specifischen Drehung* mit der *Aenderung der Concentration* durch eine einfache lineare Gleichung in Beziehung zu setzen, ist in vielen Fällen nicht zulässig, z. B. in dem in der vorliegenden Abhandlung experimentell genau untersuchten der *Weinsäure.* Die Abhängigkeit der beiden erwähnten Gröfsen stellt sich hier nicht durch eine einfache fortlaufende Curve dar, sondern letztere weist deutlich erkennbare Knicke auf. Diese liegen bei den Concentrationen von 1,116 Proc., 4,699 Proc. und 36 Proc. Es zeigt sich ferner, dafs in der Nähe des Maximums der Lösungscontraction (16 Proc.) das Drehungsvermögen einen im Verhältnifs zu den übrigen Concentrationsgraden wesentlich unregelmäfsigen Verlauf nimmt. Das in der IV. Mittheilung untersuchte *Kaliumtartrat* zeigt beim Lösen in Wasser kein Maximum der Volumcontraction, letztere steigt vielmehr allmählich mit der Concentration an. Doch glauben die Verfasser, dafs ein Maximum vielleicht aufserhalb des von ihnen untersuchten Concentrationsbereiches liegen könne. Die Beziehung der Drehung zu der Concentration wird aber auch in diesem Falle, nicht wie man bisher annahm, durch eine einfache Curve zweiten Grades, sondern durch eine dreimal gebrochene gerade Linie dargestellt. Dies gilt sowohl, wenn das Salz als Hydrat, wie auch wenn es als Anhydrid in Rechnung gesetzt wurde. In der V. Mittheilung wurde das dem Kaliumtartrat analoge *Natriumtartrat* untersucht. Auch hier war in dem durchgemessenen Concentrationsgebiete kein Maximum der Contraction zu bemerken, die Volumcontraction nimmt mit der Concentration in regelmäfsiger Weise zu. Im Gegensatz zum Kaliumtartrat wird aber hier die specifische Drehung mit wachsender Concentration nicht vermehrt, sondern vermindert, die entsprechende Curve ist aber auch hier eine dreifach gebrochene gerade Linie. In einer früheren Arbeit[2]) war die Dichte des *Rubidiumtartrats* mit unrichtigem Werthe in die Rechnungen eingeführt. Die polarimetrischen Zahlen werden dadurch wenig beeinflufst, wohl aber trifft bei einer Neuberechnung der Contractionen die früher aufgestellte Behauptung nicht mehr

---

[1]) Wien. Akad. Ber. 107, Abt. IIb, 146—161, 189—198, 199—205; Monatsh. Chem. 19, 122—137, 161—170, 171—177. — [2]) Monatsh. Chem. 18, 510; JB. f. 1897, S. 225.

zu, dafs sich dieses Salz unter Dilatation in Wasser löse. Genau wie beim Kalium- und Natriumtartrat liegt vielmehr auch hier eine deutliche Contraction vor. *R.*

George Vincent Wendell. Ueber die Rotationsdispersion der Weinsäure und des Terpentinöls[1]. — Die von Wendell ausgeführten Bestimmungen des *Drehungsvermögens wässeriger Weinsäurelösungen* von verschiedener Concentration und für verschiedene Lichtsorten ergaben, dafs für Lösungen bis 20 Proc. die specifische Rotation normal bleibt, d. h. mit abnehmender Wellenlänge des Lichtes gleichmäfsig zunimmt, für höhere Concentrationen aber mit abnehmender Wellenlänge des Lichtes durch ein Maximum hindurchgeht, das sich um so weiter nach dem rothen Ende des Spectrums verschiebt, je concentrirter die Lösung ist, bis es für 50 Proc. Weinsäuregehalt im Grün liegt. Die Gröfse der Rotation nimmt mit steigender Concentration ab, doch in verschiedenem Mafse für die einzelnen Lichtarten, wie ja auch aus der Verschiebung des Maximums hervorgeht. Eine Zunahme der Temperatur vergröfsert die specifische Rotation mehr bei den concentrirten als bei den verdünnten Lösungen. Das Maximum der Drehung rückt mit steigender Temperatur daher bei allen Lösungen nach dem violetten Ende des Spectrums hin, so dafs oberhalb 50° alle Lösungen (bis 40 Proc. Weinsäure) normales Verhalten zeigen. Ueber den *Grund der anomalen Rotationsdispersion* der Weinsäure sind mehrere Vermuthungen aufgestellt worden, es gelang jedoch auch Wendell nicht, die eine oder die andere wahrscheinlich zu machen. Im zweiten Theile der Arbeit soll die Biot'sche *Mischungsregel* einer Prüfung unterzogen werden, nach welcher das Drehungsvermögen eines Gemenges homologer optisch activer Stoffe additiv aus den Drehungen der Componenten berechnet werden kann. Wendell wählte als Versuchssubstanzen das rechtsdrehende (amerikanische) und das linksdrehende (französische) *Terpentinöl.* Er kam zu dem Schlusse, dafs in der Mischung zweier activer Flüssigkeiten von nahezu gleicher Dichtigkeit und gleichem Molekulargewicht eine gegenseitige Beeinflussung der Drehungsvermögen erfolgen kann, so dafs die nach der Biot-schen Regel berechnete Gesammtdrehung um einen — allerdings hier geringen — Betrag von der beobachteten abweicht. *R.*

S. Oppenheimer. Ueber die elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene in Salzlösungen[2]. — Schönrock[3] hat

[1] Ann. Phys. 66, 1149—1161. — [2] Zeitschr. physik. Chem. 27, 447—456. — [3] Daselbst 11, 753; 16, 29; JB. f. 1893, S. 66; f. 1895, S. 270.

durch eine Reihe von Messungen nachgewiesen, dafs die specifische elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene für in beliebigen Lösungsmitteln gelöste Salzsäure mit steigender Concentration der Lösung abnimmt, eine Erscheinung, die nach Perkin[1]) auf die wässerigen Lösungen dieser Säure beschränkt sein sollte. Es war dadurch die Vermuthung nahegelegt, dafs auch für die Salze, deren specifische Drehung sich bei den bisher ausgeführten Messungen als sehr angenähert constant herausgestellt hatte, eine Abhängigkeit der specifischen Drehung von der Concentration der angewandten Lösung zu ermitteln sein werde, wenn man die Messungen mit genügend empfindlichen Instrumenten ausführte. Oppenheimer erhöhte deshalb die Empfindlichkeit eines gewöhnlichen Halbschattenapparates noch dadurch, dafs das Gesichtsfeld statt in zwei gleiche Hälften in zwei concentrische Ringe getheilt war, wodurch noch sehr kleine Helligkeitsunterschiede deutlich erkennbar wurden. Die specifische Drehung wurde nach der Formel berechnet: $s = \left(\frac{w}{w_1} - l_1\right)\frac{1}{l}$, wo w_1 die der Stromeinheit entsprechende Drehung im reinen Wasser, w in der Lösung, l_1 die in 1 ccm der Lösung enthaltenen Gramm Lösungsmittel, l die enthaltenen Gramm Salz bedeuten. Es wurden untersucht Lösungen verschiedener Concentration von Chlornatrium, Chlorkalium, Bromnatrium, Bromkalium, Chlorcadmium und Essigsäure. In allen Fällen war die specifische Drehung unabhängig von der Concentration, selbst beim Chlorcadmium trotz der hier theilweise stattfindenden Bildung complexer Moleküle. *R.*

Chemische Strahlenwirkungen.

Berthelot. Untersuchungen über die Beziehungen zwischen den Lichtenergien und den chemischen Energien[2]). — Zu dem Zwecke eine genaue Methode zu finden, welche auf einer durch Lichtenergie bewirkten endothermischen Reaction beruht und gestattet, diese Energiemenge genau zu messen, hat Verfasser die Zersetzung von Salpetersäure, von Jodwasserstoffsäure, von Jodsäure, von Quecksilberoxyd und die Reduction von Silberhaloidsalzen unter der Einwirkung des Lichtes untersucht. Die Versuche

[1]) Chem. Soc. J. 55, 680; 65, 20; JB. f. 1894, S. 181—183. — [2]) Compt. rend. 127, 143—156; Ann. chim. phys. [7] 15, 332—358.

wurden bei directer Bestrahlung, diffusem Licht und völliger Dunkelheit ausgeführt, und die Durchlässigkeit verschiedener Flüssigkeiten gegenüber den chemisch wirksamen Strahlen studirt. Verfasser gelangt zu folgenden Schlufsfolgerungen: Ein Mafs für die in chemische Energie verwandelbare Lichtenergie mufs durch das Studium endothermischer Reactionen erhalten werden; hierbei sind die Oxydationsvorgänge und Verbindungen, die Wärme entwickeln, ausgeschlossen. Die Reactionen dürfen weder unter der Einwirkung des Lichtes noch unter dem Einflufs von bei gewöhnlicher Temperatur wirkenden Affinitäten umkehrbar sein. So sucht z. B. das unter der Einwirkung des Lichtes aus dem Silberchlorid ausgeschiedene Chlor sich immer wieder mit dem Silber zu vereinigen. Dagegen kann man die Zersetzung der Jodsäure, des Quecksilberoxydes, der Salpetersäure zur Messung verwenden. Wie die Zersetzung der Jodwasserstoffsäure in thermochemischer Hinsicht zu betrachten ist, ist ungewifs. Die Messung kann sich nur auf die Wirkung der Strahlen beziehen, die durch den zersetzten Körper absorbirt werden. Diese jeder Substanz eigenthümlichen Strahlen müssen durch besondere Untersuchungen bestimmt werden. Die durch den Einflufs des Lichtes während einer gewissen Zeit hervorgebrachten chemischen Wirkungen können nur dann summirt werden, wenn es sich um Gase und Flüssigkeiten handelt, aus denen Gase oder Flüssigkeiten wieder entstehen. Denn nur in diesem Zustande kommen alle Teile der Substanz in Folge der Strömungen, die sich in solchen Systemen bilden, mit der Oberfläche, wo sich die Einwirkung vollzieht, in Berührung. Ferner ist die absorbirende Wirkung der Umhüllung (Glas) und der vom Licht durchdrungenen Flüssigkeits- bezw. Gasschichten in Rechnung zu ziehen. Feste Systeme sind zur Messung von photochemischen Energien ungeeignet, weil die an der Oberfläche veränderten Partikeln die darunter liegenden vor der Einwirkung des Lichtes schützen. Beim Vergleich der chemischen Einwirkung unter dem Einflufs des Lichts und dem der Ewärmung ergiebt sich, dafs beide in den meisten Fällen analog sind. Aber unter der Einwirkung des Lichtes können bei gewöhnlicher Temperatur Verbindungen entstehen, die bei höherer unbeständig sind und aufserdem sind die Lichtwirkungen nicht immer umkehrbar. Weiter kann jede Zersetzung durch Erwärmung erreicht werden, während durch Belichtung nur gewisse chemische Reactionen sich vollziehen. *Op.*

M. Berthelot. Ueber einige Beziehungen zwischen Licht- und chemischen Wirkungen und über die Umsetzungen zwischen

Sauerstoff und den Halogenen[1]). — Jodsäure und das Hydrat JO_3H werden durch Sonnenlicht bei gewöhnlicher wie bei erhöhter Temperatur zersetzt. Läfst man Sonnenlicht auf reines Jod und Sauerstoff einwirken, so zeigt sich selbst nach fünfmonatlicher Exposition keine wesentliche Aenderung der beiden Substanzen; es wurde vielmehr die dem ursprünglichen Gewicht gleichkommende Menge Jod gefunden. Hierdurch ist auch bewiesen, dafs Sonnenlicht gewöhnlichen Sauerstoff nicht in Ozon verwandelt, denn Ozon würde sofort das Jod oxydiren. Analoges Resultat wurde bei Gegenwart von Wasser gefunden. Ein anderer Versuch zeigte wiederum, dafs freies Jod sich nicht mit gewöhnlichem, freiem Sauerstoff verbindet und keine Wasserzersetzung eintritt, weder durch Wärme, noch durch Licht. Die Reaction zwischen Jod und Wasser ist endotherm, die directe Verbindung exotherm. Jodwasserstoffsäure absorbirt Sauerstoff langsam bei Lichtzutritt. — Brom und freier Sauerstoff wirken nicht mehr auf einander ein wie Chlor und Sauerstoff. Doch zersetzen Chlor und Brom im Kalten das Wasser, unter Freiwerden von Sauerstoff, wie Verfasser von Neuem constatirte. Die Reaction des Broms ist nahezu null im Dunkeln, merklich bei Sonnenlicht. — Concentrirte, reine Chlorwasserstoffsäure wird bei gewöhnlicher Temperatur nur dann durch Sauerstoff zersetzt, wenn Spuren eines hochoxydirbaren Chlorürs, wie von Mangan und Eisen, zugegeben werden. *Z.*

E. Sonstadt. Bemerkungen über die Wirkung des Lichtes auf die Chloride von Platin, Gold und Silber[2]). — Genügend verdünnte Lösungen von Goldchlorid werden vom Licht leichter beeinflufst als entsprechende Platinlösungen. 0,04 Proc. Goldchlorid enthaltende Lösung erforderte ein bis zwei Tage Exposition im vollen Sonnenlichte bis zur wahrnehmbaren Einwirkung, während eine Lösung, nur 0,007 Proc. Goldchlorid enthaltend, bereits nach wenigen Stunden Belichtung deutliche Blaufärbung zeigte, dunkler werdend bis zur Bildung eines Niederschlags. Die Abhängigkeit der Lichtwirkung auch auf Silberchlorid von der Gegenwart von Wasser und Bildung von Salzsäure und Wasserstoffsuperoxyd wurde durch Versuch bestätigt. Eine diesen Bedingungen genügende Formel ist: $6\,AgCl + 4\,H_2O = 2\,Ag_2Cl + 2\,Ag + 2\,H_2O_2 + 4\,HCl$; hieraus entsteht durch weitere Einwirkung: $6\,AgCl + 4\,H_2O = 2\,Ag_2Cl + 2\,AgCl + 2\,HCl + 2\,H_2O + H_2O_2$. Da aber das angreifbare Silber im Ueberschufs zugegen ist, so giebt folgende

[1]) Compt. rend. 127, 795—798. — [2]) Chem. News 78, 263—264.

Gleichung die Endproducte: $4\,AgCl + 2\,H_2O = 2\,Ag_2Cl + 2\,HCl + H_2O_2$. Aus einigen Versuchen ergibt sich, dafs die bleichende Wirkung oder die Umbildung von Silberchlorid in Chlorür einer im Dunkeln stattfindenden Umänderung der ersten Reaction zuzuschreiben ist. *Z.*

R. Colson. Einflufs der Diffusion der Bestandtheile des Entwicklers auf die photographische Hervorrufung [1]). — Als Anfang einer eingehenden Arbeit bezeichnet Verfasser die im folgenden skizzirten Resultate über die Wirkung der Handwärme und anderer Wärmequellen auf die Bromsilbergelatineplatte; die hierdurch erzeugte Beschleunigung der Oxydation des Entwicklers und der Reduction des Bromsilbers hat eine mit der Entwickelung innig verbundene Diffusionserscheinung zur Folge, besonders bei einem nicht in Bewegung befindlichen Entwickler. Für das Licht gilt, dafs der Wechsel einer hellen zu einer dunklen Partie plötzlich und ohne Uebergang stattfinden kann, für die Wärme vollzieht sich der Uebergang allmählich. Auf einer Platte, auf der sich zwei benachbarte Lichteinwirkungen von verschiedenen Intensitäten befinden, werde in der stärksten Wirkung eine kleine Fläche betrachtet: Der diese berührende Theil des Entwicklers sucht den Verbrauch seiner Elemente durch Heranziehung neuer Bestandtheile zu ersetzen; dies erfolgt durch Abgabe von Bestandtheilen des an der schwächeren Einwirkung befindlichen Entwicklers; entlang der Grenze ist die dunkle Tönung von einem noch dunkleren Saum eingefafst, die hellere weist noch helleren Saum auf, begünstigt durch die Ruhe des Entwicklers. Auch ein in Bewegung befindlicher Entwickler kann diese Schattenbildung hervorbringen, wenn er, wie Metol, rasch wirkt; die oberflächlichen Poren werden durch die Anhäufung von Silber ausgefüllt; dies hat seitliche Wirkung nach dem Innern der Gelatine zur Folge. Aus einem Versuch ergiebt sich klar der Einflufs der Diffusion im Umkreis auf die benachbarten Theile wirkend. Eine weitere Anwendung, die Verfasser begrenzte Entwickelung nennt, besteht darin, dafs er die Platte etwa eine Minute in Wasser taucht, in energischen Entwickler bringt und dann alsbald mit einer Glasplatte bedeckt; ein Aequivalent für die sehr ausgedehnten Aenderungen in der Zusammensetzung des Bades, ohne dieses ändern zu müssen. — Die Schattenbildung ist geeignet, die Conturen zu kräftigen, was für Reproductionen in Strichmanier vortheilhaft ist. *Z.*

C. H. Bothamley. Ueber die Wirkung gewisser Substanzen

[1]) Compt. rend. 126, 470—473.

auf das latente photographische Bild [1]). — Abney zeigte früher, wie das entwickelbare Bild durch Wasserstoffsuperoxydlösung zerstört wird; Verfasser findet, dafs diese Wirkung dem Gase wie der Flüssigkeit zuzuschreiben ist. Auch der Dampf von Terpentin und solchen Substanzen, die reichliche Mengen von Wasserstoffsuperoxyd während ihrer Oxydation an der Luft abgeben, wirken besonders zerstörend auf ein latentes Bild. Verfasser bestätigt Russells entgegengesetzte Beobachtungen, nämlich dafs H_2O_2-Gas selbst im Stande ist, ein entwickelbares Bild in kurzer Zeit zu erzeugen. Geschieht aber diese Einwirkung für längere Zeit oder in gröfserer Menge, so wird das latente Bild zerstört. — Andererseits wurde constatirt, dafs im ersten Stadium der Reaction die reducirende Wirkung der Substanz die Wirkung des Lichts verstärkt, bei weiterer Einwirkung aber werden beide Effecte vernichtet. *Z.*

E. Valenta. Ueber Entwickler, welche an Stelle des Alkali Ketone oder Aldehyde enthalten [2]). — Die nach Lumière und Seyewetz angestellten Versuche, in gewissen Entwicklern für Bromsilbergelatineplatten, welche Natriumsulfit enthalten, die Alkalien durch Ketone und Aldehyde zu ersetzen, zeigten, dafs das *Aceton* am besten wirkt, während aromatische Ketone kein brauchbares Resultat gaben. Einen guten Entwickler giebt Pyrogallol mit Acetonsulfitlösung; er besitzt vor der Pyrogallolsoda oder dem Pyropottasche-Entwickler mehrere Vorzüge, ist jedoch zu theuer und wird nach des Verfassers Ansicht die letzteren nicht verdrängen. *Kpl.*

J. Hauff. Photographischer Entwickler [D. R.-P. Nr. 97596 [3])]. — Die aus Mischungen von Methyl-o-amidophenol oder o-Oxyphenylglycin mit Hydrochinon oder Brenzcatechin im Molekularverhältnifs von 2:1 entstehenden Verbindungen werden zum Entwickeln verwendet. *Op.*

Gebrüder Lumière und Seyewetz. Einwirkung des Ammoniumpersulfats auf das Silber der Photographien und Anwendung dieser Reaction [4]). — Die bisher angewandten Mittel, die Bilder abzuschwächen, zerstören alle gerade die Détails. Verfasser finden in einer 5 proc. wässerigen Lösung von Ammoniumpersulfat ein Mittel, auf die dichtesten Stellen einzuwirken, während die Töne der Halbschatten erhalten bleiben. Die Theorie

---

[1]) Chem. News 78, 187. — [2]) Phot. Corr. 35, 125; Ref. Chemikerzeit. 22, Rep. 92. — [3]) Patentbl. 19, 447. — [4]) Compt. rend. 126, 1639—1642.

der Verfasser gründet sich auf die Eigenschaft des Ammoniumpersulfats zugleich als Oxydations- und Reductionsmittel unter Sauerstoffentwickelung zu wirken, gemäfs den Gleichungen:

$$(NH_4)SO_4 + Ag = (NH_4)AgSO_4 \quad \text{und}$$
$$2(NH_4)SO_4 + 2H_2O + 2AgNO_3 = 2NH_4HSO_4 + 2HNO_3 + Ag_2 + O_2.$$

Die Theorie und die praktischen Winke zur Anwendung des Verfahrens mögen Interessenten der Photographie im Original nachlesen. *Fl.*

Jacob Meyer. Verfahren, um beim photographischen Dreifarbendruck die Farbenfilter mit den Druckfarben in Einklang zu bringen [D. R.-P. Nr. 97247 [1])]. — Um den Uebelstand zu beseitigen, dafs man beim Photographiren nach dem Princip des Dreifarbenverfahrens, Strahlenfilter aus organischen Farbstoffen, beim Drucken aber Mineralfarben besitzen mufs, werden nach dem patentirten Verfahren auch die Strahlenfilter aus diesen Mineralfarben hergestellt, indem man ebene Flächen mit ihnen bestreicht und das von diesen Flächen reflectirte Licht nicht, wie bisher, das durch transparente Filter hindurchgehende Licht zu den Einzelaufnahmen verwendet. *Op.*

Stewart F. Carter. Verfahren zur Herstellung photographischer Drucke auf Geweben mittelst Beizfarben [2]). — Unter Benutzung des Ferrocyanprocesses behandelte Verfasser gebleichtes feines Baumwoll- oder Leinengewebe mit einer Mischung zu gleichen Theilen von: a) 75 g Eisen- und Ammoncitrat in 200 ccm Wasser, b) 75 g Kaliumferricyanid in 200 ccm Wasser. Nach Trocknen in gedämpftem Licht und Exposition unter gewöhnlichem Negativ wurde kalt gewaschen und in kaltem Bad von $2^1/_2$ ccm kaustischer Soda (spec. Gew. 1,35) in 1 Liter Wasser belassen, bis das Blau zersetzt und das Eisenhydroxyd auf das Gewebe niedergeschlagen war. Nach heifsem Waschen folgte ein zweites Fixirbad (von 3 g Natriumphosphat in 1 Liter Wasser) während etwa drei Minuten bei etwa 75° C.; nach wiederholtem Waschen und Spülen war das Gewebe zum Färben fertig. Für ein Dinitroresorcinfarbbad dient folgende Vorschrift: 3 bis 5 g Dinitroresorcin, 1 Liter Wasser, einige Cubikcentimeter gelöste Gelatine. Dem Farbbad folgte ein neutrales Seifenbad (etwa 75° C.), bis die Weifsen ganz rein erschienen; endlich wurde in kaltem Wasser ausgespült und getrocknet. Gallocyanin giebt violette und blaue Schatten; durch Alizarinbraun werden Sepiatöne erzielt. *Z.*

[1]) Patentbl. 19, 370. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 17, 436—437.

Max Roloff. Ueber Lichtwirkungen [1]). — Jede elektromagnetische Gleichgewichtsstörung ist als Licht im weiteren Sinne anzusprechen, sofern sie eben Lichtwirkungen ausübt. Ueber die Umlagerungen der Atome im Molekül werden Liebermann's Beobachtungen citirt. Als specielle Fälle von Photopolymerisation werden angeführt: Phosphor, Schwefel, Selen, Quecksilberjodid, -sulfid, Zucker, Aldehyde, Alkohole, Kohlenwasserstoffe, Acetylen. — Wenn eine Modification *B* das Polymere einer anderen Form *A* sein soll, mufs *B* geringeren Dampfdruck, höheren Schmelz- und Siedepunkt, geringere Löslichkeit, geringeren Wärmeinhalt besitzen, d. h. *B* wird exotherm aus *A* entstehen und beim Erwärmen in dasselbe zurückgehen; ferner mufs *B* geringere specifische Wärme haben. — Der Mechanismus der physikalischen Lichtwirkungen ist noch mehr oder minder hypothetisches Gebiet. Die Modificationsänderungen, die unter Luminescenz verlaufen, sind sowohl Umwandlungen der Form *A* in *B* (Krystallisation des Arsentrioxyds), wie auch der Form *B* in *A* (Zucker), wobei Luminescenz nicht selten ist. — Zu Phosphorescenz und Krystallfärbung wird Becquerel's Ansicht, auch durch Wiedemann bestätigt, herangezogen, wie auch Perseal's Beobachtungen, dafs beim Erwärmen besonders die gefärbten Flufsspathstücke leuchten, ihre Farbe dabei verlieren und beim Belichten zugleich mit der Luminescenzfähigkeit wiedergewinnen. — Für die Fluorescenz gilt das Stenger'sche Gesetz, nach dem die Stoffe um so leichter phosphoresciren oder fluoresciren, je polymerisationsfähiger ihr Molekül ist. — Der Einflufs fremder Beimischungen kann fördernd oder hemmend sein; amorpher Zucker z. B. lagert sich nur bei Gegenwart von 0,00001 Mol. CaO, $NaHCO_3$ oder Na_2CO_3 in krystallinischen um. Die Phosphorescenz der Erdalkalisalze wird durch geringe Beimengungen von Metallsalzen erheblich verstärkt. *Z.*

M. Berthelot. Chemische Einwirkungen durch dunkle elektrische Entladungen [2]). — Im Anschlufs an frühere Veröffentlichungen berichtet Verfasser über Versuche, die die Fixirung des Stickstoffs in organischen Verbindungen unter dem Einflufs der dunklen elektrischen Entladung zum Gegenstand haben. Es kam dem Verfasser vor allem darauf an, die Grenze der Umwandlung und das Verhältnifs der Elemente, wie sie in die entstandenen Verbindungen eingegangen sind, festzustellen. Der verwandte Ruhmkorff'sche Apparat mit Leydener Flasche und Desprez-Unterbrecher, der von fünf Accumulatoren gespeist wurde und

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **26**, 337—361. — [2]) Compt. rend. **126**, 561—567.

etwa zwei Ampère verbrauchte, lieferte Funken von 12 bis 15 mm Länge. Die Dauer der Versuche betrug etwa 24 Stunden; meist wurden auch die Zwischenproducte untersucht. Die zu untersuchenden Substanzen befanden sich in einem ringförmigen Raum zwischen zwei concentrischen Glasgefäſsen, in einem Apparat, wie ihn Verfasser bereits mehrfach und ausführlich beschrieben hat. Hauptsächlich wurde die Einwirkung von Gasen auf einander untersucht. Um den gleichen Fall handelte es sich, wenn die Einwirkung von Gasen auf Flüssigkeiten untersucht wurde, die bei gewöhnlicher Temperatur eine hohe Dampftension besitzen (z. B. Aethyläther). Bei Flüssigkeiten, bei denen die Dampftension so gering war, daſs eine genaue Messung des Dampfvolumens unmöglich gemacht wurde, wurde die Substanz in kleinen Röhrchen von 50 bis 60 mg Inhalt gewogen und die Röhrchen innerhalb des Gases zerbrochen. Mit Flüssigkeiten von geringer oder gar keiner Dampftension, z. B. fetten Oelen, konnte Verfasser nur qualitative Versuche anstellen. Es war hier unmöglich, das Ende der Reaction abzuwarten, weil die Berührung ungenügend war. Wässerige oder alkoholische Lösungen konnten einerseits aus dem gleichen Grunde nicht untersucht werden, andererseits deswegen, weil die Lösungsmittel an der Reaction theilnahmen. Selten spielten sich — in Folge der secundären Reactionen — am Anfang und Ende des Versuches die gleichen Reactionen ab. Die relative Geschwindigkeit der Reactionen spielte so lange eine hervorragende Rolle, als das Gleichgewicht zwischen den Reactionsproducten noch nicht eingetreten war. Die Schnelligkeit und Natur der Reactionen waren von der Intensität der elektrischen Entladungen abhängig. Man muſste daher, um vergleichbare Resultate zu erhalten, die Bildung innerer Funken vermeiden. Die Resultate lassen sich im Allgemeinen dahin zusammenfassen: Unter dem Einfluſs der dunklen elektrischen Entladung findet eine Zersetzung der der Einwirkung unterzogenen Substanzen unter Abscheidung von Wasserstoff und einfachsten, binären Verbindungen und eine Condensation oder Polymerisation unter Bildung höchst complexer Verbindungen statt. *Op.*

W. G. Mixter. Elektrosynthese [1]). — Im Anschluſs an eine frühere Veröffentlichung [2]) untersucht Verfasser im gleichen Apparat die Reactionsproducte verschiedener Gasgemische bei der Einwirkung der stillen Entladung. Die Gase standen meist unter einem Druck von 200 mm. Im Knallgaseudiometer, das zum

[1]) Sill. Am. J. [4] 6, 217—224. — [2]) JB. f. 1897, S. 295.

Verfolg der Reaction benutzt wurde, befand sich festes Aetzalkali zur Absorption des Wassers, in der Untersuchungsröhre eine gesättigte Lösung derselben. Folgende Gasgemische wurden untersucht: Sauerstoff mit Ammoniak, mit Methyl-, Dimethyl- und Trimethylamin, mit Anilindampf, mit Blausäure, mit Stickoxydul; von Wasserstoff mit Stickoxydul, mit Stickoxyd, von Stickoxyd und Kohlenoxyd. Es vollziehen sich sehr complicirte Reactionen, die zum Theil quantitativ verfolgt wurden. Allgemeine Schlüsse ergeben sich nicht. *Op.*

E. Solvay. Die Rolle der Elektricität in den Lebenserscheinungen [1]). — Im Laboratorium von Solvay ist es A. Stosse gelungen, unter der Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung in einem Berthelot'schen Ozonisator auf ein Gemisch von 1 Thl. Kohlenoxyd und 2 Thln. Wasserstoff einen Zucker zu erhalten. Da Stosse auch die Anwesenheit von Formaldehyd und Methylalkohol nachweisen konnte, so nimmt er an, dafs aus diesen beiden Körpern sich der Zucker gebildet hat. Der Zucker ist hier unter der Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung entstanden, wie er in den Pflanzen unter der Einwirkung des Sonnenlichtes entsteht. Auch die Synthese von Harnstoff in Form einer Lösung, in der sich Krystalle bilden, gelang A. Stosse, als er im gleichen Apparat die dunkle elektrische Entladung auf ein Gemisch von 1 Thl. Kohlenoxyd und 2 Thln. Ammoniak einwirken liefs. *Op.*

Hugo Kauffmann. Studien über elektrische Schwingungen. Erste (vorläufige) Mittheilung [2]). — Setzt man *Dämpfe* der *Einwirkung elektrischer Schwingungen*, im Speciellen der *Teslaströme*, in einem dem Siemens'schen Ozonisator nachgebildeten Apparate aus, so beobachtet man häufig, dafs gefärbte Funken hindurchschlagen und dafs die Dämpfe mehr oder weniger stark in irgend einer Farbe aufleuchten. Nur wenige Substanzen sind bis jetzt aufgefunden worden, deren Dämpfe bei genügend kräftigen Schwingungen vollständig dunkel bleiben. Die hindurchschlagenden Funken sind meist hellgrün bis dunkelgrün, in seltenen Fällen fahl gelblichweifs, die Leuchtfarben spielen vom lichten bis zum dunklen Blau mit mehr oder weniger rothstichiger Nüance. Die vom Funken durchschlagenen Dämpfe zersetzen sich rasch. Wird die Funkenbildung jedoch durch Herabsetzung der Spannung verhindert, so ist bei den nur noch luminescirenden Dämpfen zunächst

[1]) Belg. Acad. Bull. [3] 35, 547—551. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 26, 719—727.

keine chemische Veränderung nachzuweisen. Die Fähigkeit, unter dem Einfluſs von Teslaschwingungen zu leuchten, ist zweifellos eine *konstitutive* Eigenschaft der Substanzen. Als eine zur Luminescenz besonders befähigte Gruppe darf unbedingt die in aromatischen Aminen enthaltene *Amidogruppe* bezeichnet werden. Aus verschiedenen Gründen ist es ferner wahrscheinlich, daſs hier der *Stickstoff* selbst der eigentliche Träger der Luminescenz ist. Die für die aromatischen Amine geltenden Beziehungen, z. B. die Zunahme des Leuchtvermögens mit dem basischen Charakter, dürfen jedoch nicht ohne Weiteres auf andere stickstoffhaltige Stoffe übertragen werden, besonders dann, wenn cyklische Verkettung des N-Atoms vorliegt. Auch bei den Kohlenwasserstoffen ist ein gleicher Unterschied scharf zu constatiren. Die aliphatischen Kohlenwasserstoffe und die einfachen Benzolderivate flackern nur fahl auf; sind aber mehrere Benzolkerne oder ähnliche Ringe mit einander verschweiſst, z. B. im Anthracen und Acenaphten, so findet schön blaue Luminescenz statt. Von anderen luminescirenden Körpern konnte nur das Aceton aufgefunden werden, in welchem vielleicht die Ketongruppe als actives Moment anzusehen ist. Verschiedene Gründe sprechen dafür, daſs man es bei diesen Leuchterscheinungen mit anomaler elektrischer Absorption zu thun hat. Bevor die Luminescenz eintritt, wächst die Spannung ungeheuer, sinkt jedoch dann plötzlich herab. Der leuchtende Dampf verhält sich wie ein Leiter. Der Verfasser beabsichtigt demnächst besonders vergleichende Versuche mit Schwingungen von verschiedener Wellenlänge anzustellen. *R.*

E. Wiedemann und G. C. Schmidt. Bemerkung zu den „Studien über elektrische Schwingungen von H. Kauffmann“ [1]). — Anläſslich der Arbeit von H. Kauffmann (vgl. vorstehendes Referat) erinnern Wiedemann und Schmidt daran, daſs sie ähnliche Untersuchungen bereits früher [2]) veröffentlicht haben. Aus den dort gewonnenen Resultaten geht hervor, daſs die beobachteten Elektroluminescenzspectren *Verbindungsspectren* der Dämpfe sind und nicht von einer Chemiluminescenz herrühren, sonst müſsten die Kohlenstofflinien auftreten. Dafür, daſs die Luminescenz den Molekülen selbst zukommt, spricht die vollkommene Analogie ihrer Elektroluminescenzfarbe mit der Fluorescenzfarbe im dampfförmigen und gelösten, sowie mit der Kathodoluminescenzfarbe im geschmolzenen Zustande. Wie bei den Spectren der Photolumin-

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 27, 343—344. — [2]) Ann. Phys. 56, 18; JB. f. 1895, S. 223.

escenz, so fallen auch bei denen der Elektroluminescenz Emission und Absorption nicht zusammen, erstere ist nach dem Roth verschoben. Der Kirchhoff'sche Satz gilt also hier nicht nur nicht in quantitativer, sondern auch nicht in qualitativer Hinsicht. *R.*

Hugo Kauffmann. „Ueber die Bemerkung von E. Wiedemann und G. C. Schmidt zu meinen Studien über elektrische Schwingungen [1].“ — Kauffmann verwahrt sich dagegen, dafs seine Untersuchung lediglich eine Fortsetzung und Erweiterung der von Wiedemann und Schmidt früher [2]) veröffentlichten Arbeit sei. Die von ihm innegehaltenen Versuchsbedingungen sind insofern gänzlich andere, als er die Dämpfe bei Atmosphärendruck nicht im verdünnten Zustand untersuchte, wie Wiedemann und Schmidt. Während bei geringen Drucken die meisten Gase und Dämpfe luminesciren, kommt bei höheren Drucken als etwa 9 bis 30 mm Quecksilber diese Eigenschaft nur wenigen zu. Dafs es solche Substanzen giebt, deren Grenzdruck eine Atmosphäre übersteigt, wurde eben von Kauffmann zum ersten Male gezeigt. Während bei niederen Drucken die elektrische Absorption normal zu sein scheint, liegen bei höheren Drucken ausgeprägte Anomalien vor. *R.*

Herbert Jackson. Ueber Phosphorescenz [3]). — Es wird zunächst unterschieden zwischen zwei Hauptarten der *Phosphorescenz*, derjenigen, die durch chemische Processe, besonders Oxydationsvorgänge zu Stande kommt (beim Phosphor, Natrium, den Aldehyden und im Thierkörper) und den Leuchterscheinungen, die auf physikalischen Umwandlungen der Moleküle beruhen (z. B. beim Fluoresceïn, der Balmain'schen Leuchtfarbe u. s. w.). Nur die zweite Art der Phosphorescenz wird sodann eingehender besprochen, besonders die Verstärkung durch geringe Beimengungen fremder Stoffe und die hierdurch bewirkte Aenderung des Farbentones der emittirten Strahlen. Unter den Methoden, die Phosphorescenz zu erregen, nimmt die Bestrahlung mit elektrischen Wellen die erste Stelle ein. *R.*

John Trowbridge und John E. Burbank. Ueber Phosphorescenzerscheinungen im elektrischen Felde [4]). — Wenn *Flufsspath* in pulverförmigem Zustande erhitzt wird, so verliert er bei Dunkelrothgluth die *Eigenschaft zu phosphoresciren*, indem er gleichzeitig, sozusagen zum letzten Male, erhebliche Mengen Phosphorescenzlicht ausstrahlt. Wird er danach dem Sonnenlicht oder der Wirkung

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 27, 519—521. — [2]) Ann. Phys. 56, 18. — [3]) Phil. Mag. [5] 46, 402—414. — [4]) Daselbst [5] 45, 100—102.

elektrischer Funkenentladungen ausgesetzt, so gewinnt er die Fähigkeit der Phosphorescenz wieder. Von Becquerel wurde die Wiederherstellung derselben durch den Einflufs elektrischer Entladungen als eine Wirkung des dabei entwickelten Funkenlichtes angesehen, das nur in Folge seiner gröfseren Intensität die Sonnenstrahlen an Wirksamkeit übertrifft. Bereits von Wiedemann und Schmidt aber wurde festgestellt, dafs bei den Funkenentladungen nicht die damit verbundene Strahlung violetten Lichtes, sondern die elektrische Strömung selbst die Phosphorescenz wieder belebt. Die Verfasser stellten nun fest, dafs auch Röntgenstrahlen unter Ausschlufs jeglicher Lichtwirkung den gleichen Einflufs besitzen, dafs dieser dagegen selbst bei so lebhaften Belichtungen wie durch den Kohlenbogen und Magnesiumlicht fehlt. Die Phosphorescenz ist demnach augenscheinlich der Ausdruck der dem Flufsspath übertragenen elektrischen Energie und die Zunahme der Lichtemission beim Erhitzen beruht auf der beschleunigten Zerstreuung der elektrischen Entladung. Die Verfasser gehen sogar so weit, die Erregung der Phosphorescenz durch die Sonnenstrahlen nicht den sichtbaren und unsichtbaren Lichtwellen zuzuschreiben, sondern einer mit diesen parallel gehenden Ausstrahlung elektrischer Energie. *R.*

Alexander v. Hemptinne. Ueber die Wirkung der X-Strahlen auf die Luminescenz der Gase [1]). — Zu den Versuchen wurde als Elektricitätsquelle die Tesla'sche Anordnung gewählt. Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt, wobei die erste Zahlenreihe das Molekulargewicht bedeutet, die zweite den Druck, bei dem die Substanzen unter alleiniger Einwirkung elektrischer Schwingungen zu leuchten beginnen, die dritte die betreffenden Drucke bei gleichzeitiger Wirkung elektrischer Schwingungen und X-Strahlen, die vierte die procentische Zunahme des Druckes, bewirkt durch die X-Strahlen:

Wasserstoff	2	71	94	32,4
Sauerstoff	32	51	68	33,3
Methylalkohol	32	17,5	27,5	57,1
Aethylalkohol	46	16,5	26	57,5
Aether	74	14	24	64,3
Chloroform	119	10	18	80

Es ist also keine ausgeprägte Gesetzmässigkeit zu konstatiren; mit steigendem Molekulargewicht scheint auch der Einflufs der

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 26, 165—169.

Röntgenstrahlen zu steigen. — Verfasser glaubt mit aller Reserve, den Einfluſs der X-Strahlen durch ihre Wirkung auf den Aether erklären zu dürfen; der Durchtritt der Elektricität durch Gase erfolgt nicht durch Ionen, eher durch Aetherverschiebungen. Ionen betheiligen sich secundär. — Ein leuchtendes Gas ist u. a. befähigt, Schirmwirkungen (nach Wiedemann) auszuüben. Daſs aber ein leuchtendes Rohr, ähnlich wie Metalle, die X-Strahlen nicht absorbirt, lehrte ein Versuch. *Z.*

E. Wiedemann und G. C. Schmidt. Ueber die gefärbten Alkalihalogenide [1]. — Von Alkalisalzen färben sich unter dem Einfluſs von Kathodenstrahlen Chlornatrium braun und Chlorkalium blau. Dasselbe thun sie beim Erhitzen in den Dämpfen der betreffenden Alkalimetalle, und schlieſslich entstehen ebensolche Nachfarben, wenn die geschmolzenen Alkalisalze der Elektrolyse unterworfen werden. Die Verfasser haben früher schon [2] das Auftreten dieser Nachfarben aus der Bildung von Subchloriden zu erklären versucht, namentlich aus dem Grunde, daſs die gefärbten Salze eine alkalische Reaction zeigen. Da gegen diese Ansicht von verschiedener Seite Einwände erhoben worden sind, so haben die Verfasser ihre Versuche wiederholt und erweitert. Zunächst wurden die Salze NaCl, NaBr, NaJ, KCl, KBr und KJ aufs Peinlichste gereinigt. Die Thatsache, daſs sowohl eisenhaltige Salze, als auch absolut chemisch reine durch die Einwirkung von Kathodenstrahlen ganz gleichmäſsig verändert wurden, macht den Einwand hinfällig, daſs der Eisengehalt die Nachfärbung bedinge. Dagegen wurde stets eine alkalische Reaction und ein Freiwerden von Chlor festgestellt. Es finden sich ferner genauere Angaben über die Absorptionsspectren, Lichtempfindlichkeit, chemischen Eigenschaften der gefärbten Salze, sowie daſs Nachfarben beim Erhitzen verschwinden und bei Neubelichtung wieder auftreten, daſs aber diese Fähigkeit bei längerer Behandlung abnimmt, und daſs endlich die mitunter beobachtete Färbung von natürlich vorkommendem Steinsalz und Sylvin mit den Nachfarben durch Kathodenstrahlen nichts gemein hat. Das Gesamtergebniſs ist folgendes. Die unter den Kathodenstrahlen gefärbten Alkalihalogenidsalze zeigen alkalische Reaction, ihre wesentlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften sind die gleichen wie diejenigen der auf chemischem Wege durch Behandlung mit Alkalimetall gewonnenen Körper, wenn naturgemäſs auch kleine Unterschiede, z. B. hinsichtlich der Thermo- und Lyo-

[1]) Ann. Phys. **64**, 78—91. — [2]) Daselbst **54**, 618 und **56**, 204; vgl. JB. f. 1895, S. 289.

luminescenz, sich zeigen. Die chemisch erhaltenen Körper enthalten gemäfs der Art der Darstellung Subchloride (oder nach Elster und Geitel freies Metall gelöst); wir müssen daher annehmen, dafs dasselbe auch bei den durch Kathodenstrahlen erhaltenen Salzen der Fall ist. *Tl.*

Lothar Wöhler und K. von Kraatz-Koschlau. Die natürlichen Färbungen der Mineralien [1]). — Einwandsfreie Angaben über die Ursachen der Mineralfärbung fehlen bis jetzt. Als charakteristisch für den organischen Ursprung einer organischen Substanz betrachten Verfasser folgende Eigenschaften: Das Mineral mufs beim Erhitzen den Geruch nach organischer Substanz zeigen und sich schliefslich entfärben, mit CuO gemischt oder allein im Sauerstoffstrome geglüht CO_2 entwickeln und beim Erhitzen im Reagensglase mehr oder weniger stark phosphoresciren (Pyrophosphorescenz), solange Farbe und Geruch wahrnehmbar sind; nach längerem Glühen aber, eventuell im Sauerstoffstrome, müssen diese Merkmale ausbleiben. Die Pyrophosphorescenz ist besonders deshalb charakteristisch, weil die ungefärbten Krystalle derselben Mineralsubstanz diese Erscheinung nicht aufweisen. Die organische Natur der färbenden Substanz wurde bei folgenden Mineralien sichergestellt: Flufsspath, Cölestin, Apatit, blauer Cölestin, blauer Schwerspath, blauer Anhydrit, blauer und violetter Kalkspath, blaues Steinsalz, Zirkon, Rauchtopas, Mikroklin, rosa Turmalin (Rubellit), Topas. *Op.*

J. Elster und H. Geitel. Versuche an Becquerelstrahlen [2]). — Verfasser citiren zwei neuere Veröffentlichungen von Frau Curie und von Crookes über die Strahlenaussendungen des Uran und Thorium und ihrer Verbindungen; sie selbst machten zur Prüfung der Frage, ob die Ursache der Becquerelstrahlen etwa in einer chemischen Einwirkung eines Bestandtheiles der Luft auf die Uranverbindungen liege, Versuche im Vacuum. Dicht an eine runde Urankaliumsulfatplatte, die auf der unteren, etwa $^1/_3$ mm dicken Aluminiumscheibe eines durch solche verschlossenen cylindrischen Glasrohres lag, war die in lichtdichtem Papier befindliche photographische Platte gebracht. Eine Platte wurde bei höchst erreichbarem Vacuum, eine zweite, nachdem Luft eingelassen war, je 24 Stunden exponirt; ein Intensitätsunterschied der beiden Bilder war nicht zu erkennen. Ein anderer Versuch mit Uranpecherz von Joachimsthal, auf dessen besonders kräftige Aussendung von Becquerelstrahlen Frau Curie hinwies, ergab ähnliches Resultat.

[1]) Chemikerzeit. 22, 374. — [2]) Ann. Phys. 66, 735—740.

Verfasser glauben schliefsen zu müssen, dafs die Becquerelstrahlen im luftverdünnten Raume in wesentlich derselben Intensität wie im lufterfüllten entstehen, was nicht für Crookes' Hypothese spricht. — Zur Bestimmung der Elektricitätszerstreuung an einem und demselben Stücke Uranpecherz auf der Erdoberfläche und tief unter der Erde wurde ein Exner'sches Elektroskop benutzt. Unter 300 m dicker Gesteinsschicht bestand dieselbe noch in gleichem Mafse wie an der Erdoberfläche. Photographische Controlversuche ergaben bei 852 m unter Tag nach 48 stündiger Exposition keinen Unterschied in der Stärke der Bilder. — Verfassern erscheint hiernach die Hypothese der Erregung der Becquerelstrahlen durch andere im Raum präexistirende Strahlen sehr unwahrscheinlich. *Z.*

G. C. Schmidt. Ueber die von den Thorverbindungen und und einigen anderen Substanzen ausgehende Strahlung [1]. — *Thor* und die *Thorverbindungen* senden ähnlich wie das Uran Strahlen aus, welche diesen Uranstrahlen ganz analoge Eigenschaften zeigen. Sie vermögen die photographische Platte zu schwärzen und werden von Metallen und anderen Körpern absorbirt, um so mehr, je dichter die absorbirende Substanz ist. Sie besitzen die Eigenschaft, der umgebenden Luft ein schwaches elektrisches Leitvermögen zu ertheilen und dadurch geladene Körper zu entladen. Eine positive oder negative Ladung des Thors selbst ist dabei ohne Einflufs, ebenso eine Belichtung des Thors oder seiner Salze. Ein Gegensatz zu den Uranstrahlen liegt darin, dafs die durch Thorstrahlen erregte Luft ihre Leitfähigkeit sehr bald verliert; doch scheint dies nicht auf einen principiellen Unterschied zwischen beiden Strahlenarten, sondern auf die bedeutend schwächere Erregung durch die Thorstrahlen zurückzuführen zu sein. Ebenso wie die Uranstrahlen werden die Thorstrahlen gebrochen, diffus reflectirt und vermögen nicht, chemische Reactionen hervorzurufen. Sie unterscheiden sich von den Uranstrahlen aber dadurch, dafs sie nicht wie jene durch Turmalin polarisirbar sind, von den Röntgenstrahlen durch ihre Brechbarkeit. Der Umstand, dafs die Absorption in mehreren über einander gelegten Stanniolblättern kleiner ausfiel, als der Schichtdicke nach zu erwarten war, scheint darauf hinzudeuten, dafs die Strahlen ebenso wenig homogen sind wie die Uran- und Röntgenstrahlen. Die von Flufsspath, Reten, Terpentinöl, Zink u. s. w. ausgehenden Strahlen schwärzen die photographische Platte ebenfalls. Sie unterscheiden sich von den Thor- und Uranstrahlen aber dadurch, dafs sie die Luft nicht leitend zu machen vermögen. *R.*

---

[1] Ann. Phys. 65, 141—151.

W. J. Russell. Weitere Versuche über die Wirkung von Metallen und anderen Körpern auf photographische Platten [1]). — Schon früher [2]) wurde mitgetheilt, dafs Druckerschwärze und auch Copallack gegen photographische Platten wirksame Substanzen sind; dasselbe ergiebt sich für Leinölfirnifs und Terpentin. Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform erwiesen sich als unwirksam. — Ueber einem mit Leinölfirnifs bestrichenen Glasstück wurde eine photographische Platte etwa 14 Tage bei Lichtabschlufs belassen; das entwickelte Bild war so, wie wenn das wirksame Agens wie ein Dampf rings um die Ränder einer Platte aufstiege. — Blankes Zink ist sehr wirksam, ebenso Nickel; Al, Bi und Pb wirken ebenfalls ein, schwächer Co, Sn und Sb; Cu und Fe sind nahezu unwirksam. Hg wurde im reinen und unreinen Zustande versucht: $^1/_{800}$ Proc. Zn genügt schon, um Hg sehr wirksam zu machen. Temperatursteigerung, aber nur bis 55° C., erhöht die Wirkung. — Dieser auch bei gewöhnlicher Temperatur von einer Reihe von Metallen abgegebene Dampf kann, auch durch einen Luftstrom weitergeführt, durch dünne Schichten von Gelatine, Celluloid, Kollodium, Guttapercha, Pergament, auch Papier (nicht aber durch Glas, Selenit, Glimmer) hindurchgehen und vermag vermöge dieser Durchlässigkeit getreue Abbilder der Metalloberflächen, von welchen er abgegeben ist, zu erzeugen. — Sodann wird über Versuche mit ätherischen Oelen berichtet (Pfefferminz, Citronen, Wachholder, Bergamott u. s. w.); alle waren wirksam, auch in alkoholischer Lösung. — Auch Paraldehyde und Benzaldehyde sind sehr wirksam, wenig aber gewöhnlicher Aldehyd und Formaldehyd. Alle diese wirksamen Körper wirken reducirend oder O absorbirend. *Z.*

Percy Frankland. Die Wirkung lebender Gebilde auf die photographische Platte [3]). — Aus einer Reihe von Versuchen mit Bacterien (Proteus vulgaris, Bac. coli cummunis) zieht Verfasser folgende Schlüsse: 1. Gewöhnliche Bacterienculturen auf Gelatine und Agar-Agar wirken auch auf 1 bis $1^1/_2$ cm Entfernung auf die empfindliche Schicht; in Contact können genaue Abbildungen der Culturen erhalten werden. 2. Da diese Einwirkung nicht durch Glas hindurchgeht, ist sie höchst wahrscheinlich der Entwickelung flüchtiger chemischer Substanzen zuzuschreiben, welch letztere in Reaction mit der empfindlichen Schicht treten (eventuell Analoga mit Russel's Beobachtungen). 3. Bei leuchtenden Bacterien ist die Wirkung auf die photographische Platte nicht merklich

---

[1]) Chem. News 77, 167—170; Lond. R. Soc. Proc. 63, 102. — [2]) JB. f. 1897, S. 239. — [3]) Chem. News 78, 186.

geringer, wenn eine Glasplatte zwischengeführt wird. Proteus vulgaris verflüssigte die Gelatine in etwa 24 Stunden, Bac. coli communis nicht. Strichculturen von Proteus vulgaris gaben sehr starke Wirkung. Typhusbacillus wirkte schwächer als Bac. coli communis. Verfasser will diese Untersuchungen auch auf andere organische Gebilde, vegetabilische wie animalische, ausdehnen. *Z.*

H. Muraoka und M. Kasuya. Das Johanniskäferlicht und die Wirkung der Dämpfe von festen und flüssigen Körpern auf photographische Platten [1]). — Das Spectrum des natürlichen Käferlichtes, von etwa *B* bis jenseits von *F*, ist vollständig continuirlich. Durch G. G. Stokes glauben Verfasser zur Erklärung der Erscheinungen aufser Strahlenwirkung als zweite Ursache die Verdampfung gewisser Stoffe von der Oberfläche der benutzten Gegenstände gefunden zu haben. Darauf bezügliche Versuche (auf etwa 2 cm dicker Ebonitplatte mit Höhlungen, in welche kleine Mengen verschiedener Substanzen gebracht waren, darüber eine photographische Platte gelegt) ergaben folgende Resultate nach dem Grade der schwärzenden Wirkung:

Erster Versuch:	Harz, Kaffee, Zimmt, Nelke, Bisam.
Zweiter „	Kaffee, Harz, Campher, Thee, Nelke.
Dritter „	Rother Pfeffer, Reiskleie, Leim, Nelke, Xanthoxylon pipritum, Sandelholz, Reis.

Terpentin wirkt sehr stark, Quecksilber, Alkohol stark. — Die vorjährigen Erscheinungen bei Holzplatten sind durch die Wirkung der Harzdämpfe zu erklären, wie durch Versuche ohne Johanniskäfer jetzt bewiesen. — Auch Zn, Cd und Mg wirken auf photographische Platten. — Weder in der Phosphorescenz (H. Pellat), noch in den unsichtbaren Strahlen (Le Bon), aber auch nicht immer in den von den Körperoberflächen abgegebenen Dämpfen kann die Ursache dieser Erscheinungen liegen, denn es schwärzen z. B. Cd und Mg die photographische Platte nur an den äufsersten Umfängen ihrer Figuren, aber nicht an den mittleren Theilen derselben. Auch ZnO, ebenso CdO zeigen noch nicht aufgeklärte Erscheinungen. *Z.*

Béla v. Lengyel. Ueber die Wirkung einiger Gase und Metalle auf die photographische Platte [2]). — Zur Untersuchung, ob metallisches Calcium ähnlich wirkt wie die von Pellat u. A. angegebenen Metalle, brachte Verfasser zunächst auf eine mit schwarzem Papier umhüllte photographische Platte ein Stück Calcium mit der polirten Fläche auf diese; ein Trichter wurde darüber gestülpt, und in diesen Kohlensäure eingeleitet: Die Wirkung entsprach

[1]) Ann. Phys. 64, 186—192. — [2]) Daselbst 66, 1162—1170.

der Trichteröffnung, das Calcium war unwirksam. — Ob und wie Gase einwirken, zeigen weitere Versuche: Feuchter Wasserstoff wirkt energischer als trockener, die Wirkung ist der Lichtwirkung ähnlich. — Aethylen und Methan wirken stark, noch intensiver reines Kohlenoxyd. Gar keine Wirkung zeigen Sauerstoff, Stickoxyd, reinste Kohlensäure und reiner Stickstoff. — Die reducirenden Gase wirken also auf die photographische Platte, die indifferenten oder oxydirenden nicht. — Die Wirkung des Wasserstoffs auf latente Bilder ist analog der des Lichtes. — Zink giebt mit getrockneter, kohlensäurefreier Luft 16 Stunden zusammengebracht keine Wirkung, mit feuchter, CO_2-haltender Luft eine schwache, mit feuchter CO_2 sehr intensive Wirkung. Bei Entfernung des Zinks 2 bis 3 cm von der Gelatineschicht bleibt jede Wirkung aus. — In Analogie mit der Lichtwirkung auf die Bromsilbergelatineplatte nimmt Verfasser bezüglich der Wasserstoffwirkung an: $2 AgBr + H = Ag_2Br + HBr$. Die Bromsilbergelatine absorbirt aber Wasserstoff nicht derart, dafs daraus die Reduction des Bromsilbers gefolgert werden kann. Die Wirkung der Metalle auf die Bromsilbergelatine besteht darin, dafs sie aus der Luftfeuchtigkeit Wasserstoff entwickeln; dieser übt die eigentliche Wirkung aus; Ausnahme bilden die Uran- und Thorverbindungen. *Z.*

Elektrochemie. Leitfähigkeit.

J. J. Thomson. Elemente der mathematischen Theorie der Elektricität und des Magnetismus. Autorisirte deutsche Ausgabe von Gustav Wertheim. Mit 133 eingedruckten Abbildungen. 8°. XIII u. 415 S. Braunschweig 1897. Friedr. Vieweg u. Sohn. Preis 8 Mark. — Der auf dem Gebiete der Elektricitätslehre hervorragende englische Forscher giebt ein Werk, durch welches die Faraday-Maxwell'sche Theorie der Elektricität und des Magnetismus dem Verständnifs näher gebracht wird. Nach dieser Theorie befindet sich bekanntlich das Medium zwischen den geladenen Körpern in einem besonderen Zustande, welcher die elektrischen Wirkungen verursacht. Diese sind demnach nicht einer Fernwirkung der geladenen Körper auf einander zuzuschreiben. Da diese Betrachtungsweise es ermöglicht, sich von den Vorgängen in einem elektrischen Felde ein anschauliches Bild zu entwerfen und mit grofser Leichtigkeit viele der wichtigsten Sätze der Elektrostatik mit einander zu verknüpfen, so ist ein Eindringen in sie von gröfster Bedeutung für das Verständnifs der elektrischen

und der durch die Theorie eng mit ihnen verknüpften magnetischen und optischen Erscheinungen. Auch der Chemiker, besonders der Elektrochemiker, kann sich der Aufgabe nicht entziehen, tiefer in das ihm nahe liegende Gebiet einzudringen. Diese Aufgabe wird ihm dadurch erleichtert, dafs es der Verfasser durch Verzicht auf die Lösung der allgemeinsten Fälle und Behandlung passend gewählter Specialfälle von typischer Bedeutung dem Studirenden ermöglicht hat, ohne Anwendung der höheren Analysis bei blofser Kenntnifs der Elemente der Differentialrechnung die wesentlichen mathematischen Grundlagen der Elektricitätslehre sich anzueignen und deren physikalische Bedeutung zu verstehen. Die Uebersetzung ist vorzüglich. Die Brauchbarkeit des Buches hat der Uebersetzer durch häufige Hinweise auf die Stellen von Wiedemann's Lehre von der Elektricität, an denen sich die experimentellen Belege der Sätze finden, erhöht. *Bdl.*

Marc Merle. Die modernen Theorien der Elektrolyse [1]). — Hier wird ein durchaus klarer Ueberblick gegeben über die Entwickelung der neueren Theorien der Elektrochemie nach Kohlrausch, van 't Hoff, Arrhenius, Nernst; speciell wird an Nernst's Vortrag über die elektrolytische Zersetzung wässeriger Lösungen und Bestimmung von Zersetzungsspannungen angeknüpft, desgleichen an Demonstrationsversuche von Küster. Das Ganze giebt ein Bild der modernen Elektrochemie. *Bs.*

James Dewar und J. A. Fleming. Mittheilung über einige weitere Bestimmungen von Dielektricitätsconstanten von organischen Substanzen und von Elektrolyten bei sehr niedrigen Temperaturen [2]). — Die Verfasser haben eine grofse Reihe von Bestimmungen von Dielektricitätsconstanten nach der Nernst'schen Methode ausgeführt. Es wurden Alkohole und Aether bei gewöhnlicher Temperatur und im gefrorenen Zustande bei der Temperatur der flüssigen Luft untersucht, im letzteren Falle auch Controlbestimmungen nach galvanometrischer Methode gemacht. Namentlich aber wurde eine grofse Anzahl von Bestimmungen bei gefrorenen Elektrolyten ausgeführt. *Bs.*

R. Abegg. Ueber das dielektrische Verhalten von Eis [3]). — Auf Grund seiner eigenen Versuche kritisirt der Verfasser die Versuche von Dewar und Fleming, die Dielektricitätsconstante des Eises zu bestimmen, und weist nach, dafs diese Resultate

---

[1]) Monit. scientif. [4] 12, I, 5—20. — [2]) Chem. News 77, 13—15, 25—27, 37—39; siehe auch Lond. R. Soc. Proc. 62, 250—266. — [3]) Wied. Ann. 65, 229—236.

wahrscheinlich durch Reste galvanischer Leitfähigkeit entstellt sind. Versuche, welche nach der Nernst'schen Methode unter Verwendung schneller Schwingungen ausgeführt wurden, ergaben bei — 18° für D den Werth 3,16, bei — 38° $D = 3{,}1$. Diese Werthe stimmen mit den früher von Abegg gefundenen leidlich überein. Die gänzlich abweichenden Resultate Dewar und Fleming's dürften demnach auf störende Einflüsse zurückzuführen sein. *Bs.*

R. Abegg. Nachtrag zu meinem Aufsatze: Ueber das dielektrische Verhalten von Eis[1]). — Der Verfasser stellt hier einige Bemerkungen über die Nernst'sche Methode zur Bestimmung von Dielektricitätsconstanten richtig, welche mit dem Thema des dielektrischen Verhaltens des Eises nur ganz indirect zusammenhängen. *Bs.*

P. Drude. Ueber das Verhalten der Substanzen gegen elektrische Schwingungen[2]). — Der Vortragende demonstrirt seinen Apparat zur Bestimmung von Diektricitätsconstanten mittelst elektrischer Schwingungen und weist darauf hin, daſs ein hoher Absorptionsindex einer Substanz für elektrische Wellen eine hervorragend constitutive Eigenschaft der Substanzen ist, welche wesentlich an das Vorhandensein von einer Hydroxylgruppe geknüpft ist, derart, daſs man in zweifelhaften Fällen, z. B. bei tautomeren Verbindungen, die Probe auf den anomalen Absorptionsindex direct als Kriterium für Hydroxylgruppen heranziehen kann. Interessant ist auch die Thatsache, daſs auch für strahlende Wärme schon hydroxylhaltige Substanzen anomale Absorption besitzen. *Bs.*

Berthelot. Beobachtungen über die Wirkung des elektrischen Effluviums auf flüssige Dielektrica[3]). — Berthelot findet, daſs das Effluvium auf flüssige Dielektrica wie auf Gase unter Polymerisation und Wasserstoffabscheidung wirkt, aber sehr viel langsamer, da hier die leichte Beweglichkeit und auſserdem die Leitfähigkeit fehlt. *Bs.*

Arthur Smithells, H. M. Dawson und H. A. Wilson. Elektrische Leitfähigkeit und Leuchten von Flammen, die Salzdämpfe enthalten[4]). — Die Verfasser haben Leitfähigkeiten von durch Salzdämpfe gefärbten Flammen gemessen und finden, daſs Haloidsalze und Salze von Sauerstoffsäuren sich bezüglich der Leitfähigkeit unterscheiden. Die letzteren leiten alle annähernd

---

[1]) Wied. Ann. 65, 923—925. — [2]) Zeitschr. Elektrochem. 4, 492—494. — [3]) Compt. rend. 126, 691—694. — [4]) Lond. R. Soc. Proc. 64, 142—148.

so wie das Hydroxyd. Die Haloidsalze ceteris paribus um so besser, je höher das Atomgewicht des Halogens. Leitfähigkeit und Leuchten einer salzhaltigen Flamme hängen von verschiedenen Ursachen ab. *Bs.*

C. Liebenow. Ueber die Constitution des Quecksilbers [1]. — Im Anschluſs an seine thermoelektrische Theorie des Widerstandes von metallischen Leitern stellt der Verfasser Betrachtungen an über die elektrische Leitfähigkeit des metallischen Quecksilbers und wird zu dem Schluſs geführt, daſs flüssiges Quecksilber in Bezug auf sein Leitvermögen und dessen Temperaturcoëfficienten ganz den Legirungen zweier Metalle ähnelt und deshalb aller Wahrscheinlichkeit nach als eine Legirung etwa von gasförmigem mit festem Quecksilber anzusprechen ist. Er hält sich für berechtigt, als Resumé seiner Betrachtungen den Satz auszusprechen: Das flüssige Quecksilber ist eine Legirung aus ein- und mehratomigen Quecksilbermolekülen, in welcher die einatomigen im Ueberschuſs vorhanden sind. *Bs.*

F. Beijerinck. Ueber das Leitungsvermögen der Mineralien für Elektricität [2]. — Als Resultate dieser umfangreichen Untersuchung seien folgende hervorgehoben: Der Widerstand der Mineralien schwankt zwischen äuſserst weiten Grenzen von $1,437 . 10^{-6}$ Ohm beim Silber bis $3,93 . 10^{-15}$ Ohm beim Schwefel. Die Leitfähigkeit der Verbindungen ist in der Hauptsache abhängig von der chemischen Molekularconstitution, also von der Stellung der Mineralien im System. Setzt man einen absoluten Widerstand von $2^1/_2$ Megohm als Grenze für die Leitungsfähigkeit, so sind alle monoklinen und triklinen Mineralien Nichtleiter. Durch den genannten Grenzpunkt wird das Mineralsystem in zwei Gruppen zerlegt. Leiter sind: Metalle, Legirungen, einzelne Metalloide, die Mehrzahl der Sulfide, Telluride, Selenide, Bismuthide, Arsenide, Stibide, ein Theil der Oxyde und einige Haloide (bei erhöhter Temperatur). Isolatoren sind die meisten Metalloide, einzelne Sulfide, die meisten Oxyde, fast alle Haloide, alle Sulfo- und Oxysalze. Die Leitfähigkeit nimmt im Gegensatz zu den Metallen bei den meisten der untersuchten binären Verbindungen mit steigender Temperatur zu. Von den Nichtleitern werden die complicirter zusammengesetzten Verbindungen bei steigender Temperatur bessere Leiter. Unter den binären Verbindungen, deren elektronegativer Bestandtheil sich in der siebenten Reihe des periodischen Systems befindet,

[1] Zeitschr. Elektrochem. **4**, 515—520. — [2] Jahrb. Mineral. **11**, Beilageband S. 403—474; Ref. Chem. Centr. **69**, II, 448—449.

steigt die Leitfähigkeit mit dem Atomgewicht. Bei denen der sechsten Reihe fällt sie. *Op.*

W. Bein. Zur Bestimmung der Ueberführung bei der Elektrolyse verdünnter wässeriger Salzlösungen [1]). — Die Abhandlung berichtet über sehr umfangreiche Experimentaluntersuchungen, in welchen mit allen Cautelen Ueberführungsbestimmungen einer grofsen Reihe von Stoffen ausgeführt wurden. Eingehende Behandlung erfährt namentlich das störende Auftreten von Ausbreitungserscheinungen. Eine Beschreibung der complicirten Versuchsanordnung würde hier zu weit führen und es möge daher nur eine Aufzählung der untersuchten Substanzen stattfinden, welche in den verschiedensten Concentrationen u. s. w. untersucht wurden. Salzsäure und Chloride von Natrium, Kalium, Lithium, Ammonium, Rubidium, Cäsium, Thallium, Calcium, Strontium, Baryum, Cadmium, Magnesium, Mangan, Kupfer, Kobalt; Salpetersäure und Nitrate von Silber und Natrium; Schwefelsäure und Sulfate von Thallium und Magnesium, Oxalsäure und Bernsteinsäure; Natronlauge, Ammonium- und Calciumhydroxyd; Bromnatrium, Jodkalium, Kalium- und Natriumcarbonat und Kaliumpermanganat. *Bs.*

G. Kümmell. Die Ueberführungszahlen von Zink- und Cadmiumsalzen in sehr verdünnten Lösungen [2]). — Kümmell hat die Ueberführungszahlen der Chloride, Bromide und Jodide von Zink und Cadmium in Lösungen bis zu 0,0025-normal herab nach der Hittorff'schen Methode bestimmt. Aufserdem hat er dieselben Gröfsen aus Messungen der elektromotorischen Kraft von Concentrationsketten erschlossen. Stellt man nämlich zwei Elemente her, von denen das eine Elektroden besitzt, welche in Bezug auf das Kation umkehrbar sind, während die des anderen solche zweiter Art, also bezüglich des Anions umkehrbar sind, so verhalten sich die elektromotorischen Kräfte dieser sonst ganz gleichen Elemente direct wie die Ueberführungszahl des Anions zu der des Kations. Die auf diesem Wege erhaltenen Zahlen stimmen sehr befriedigend mit den analytisch gefundenen überein. *Bs.*

D. Mc Intosh. Die Ueberführungszahl des Wasserstoffs [3]). — Die Resultate der Untersuchung sind die folgenden: Die Helmholtz'sche Methode zur Bestimmung von Ueberführungszahlen ist auf Gaselemente nicht anwendbar. Die Fehlerquelle liegt hier wahrscheinlich in einer Löslichkeit der Elektrode in der Lösung. Die Ueberführungszahl des Wasserstoffs erfährt in

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 27, 1—54. — [2]) Wied. Ann. 64, 655—679. — [3]) J. physic. Chem. 2, 273—288.

Salzsäure wahrscheinlich keinerlei Aenderung zwischen Verdünnungen von normal bis $^1/_{1000}$-normal. *Bs.*

Wilder D. Bancroft. Bemerkung über die Ueberführungszahl von Wasserstoff [1]). — Bancroft weist auf die grofsen Differenzen hin, welche zur Zeit noch für die Ueberführungszahl des Wasserstoffs, etwa in Salzsäure, und damit für die Beweglichkeit desselben vorliegen. *Bs.*

Parker C. Mc Ilhiney. Eine Methode zur Bestimmung von Elektrolytwiderständen [2]). — Der Verfasser will an Stelle der Kohlrausch'schen Methode behufs schneller Messungen die folgende setzen. Der zu messende Elektrolytwiderstand und ein bekannter Drahtwiderstand werden hinter einander geschaltet und der Spannungsabfall am Drahtwiderstande, der ceteris paribus um so gröfser ist, je kleiner der Elektrolytwiderstand ist, wird gemessen. Um Störungen durch Polarisation zu vermeiden, wird der Gleichstrom durch einen rotirenden Commutator [nur im Elektrolyten] in einen alternirenden Strom verwandelt. Resultate, die mit der Methode erhalten sind, werden nicht angegeben. *Bs.*

R. Goldschmidt und A. Reychler. Beitrag zum Studium der elektrischen Leitfähigkeit von Salzlösungen [3]). — Die Verfasser haben ein Verfahren ausgearbeitet zur Leitfähigkeitsbestimmung mit kleinen Flüssigkeitsmengen unter Verwendung eines Cylindergefäfses mit mikrometrisch verstellbaren Elektroden; sie haben auch eine grofse Zahl von Messungen nach ihrem Verfahren ausgeführt. *Bs.*

R. Schaller. Messungen der elektrischen Leitfähigkeit an verdünnten Lösungen bei Temperaturen bis 100° [4]). — Der Verfasser zeigt, dafs auf die Messung der Leitfähigkeit verdünnter Lösungen die Beschaffenheit der Elektroden einen grofsen Einflufs ausübt, die Stoffe adsorbirt enthalten, die sie nur langsam abgeben. Er empfiehlt neben Auskochen die Verwendung möglichst kleiner Elektroden mit bester Platinirung. Jenaer Glasgefäfse sind bis 99° brauchbar. Die Resultate bei hohen Temperaturen bestätigen diejenigen von Arrhenius und gehen über dieselben hinaus. Die Leitfähigkeit vollständig dissociirter Elektrolyte steigt nahe linear mit der Temperatur. Dissociationsgrad und Dissociationswärme partiell dissociirter Substanzen nehmen mit steigender Temperatur ab. *Bs.*

---

[1]) J. physic. Chem. 2, 496—497. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 20, 206—209. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 19, 675—684. — [4]) Zeitschr. physik. Chem. 25, 496—524.

A. Bogojawlensky und G. Tammann. Ueber den Einfluſs des Druckes auf das elektrische Leitvermögen von Lösungen [1]). — Es wird die Abhängigkeit des Druckeinflusses auf das Leitvermögen studirt in Bezug auf den Dissociationsgrad des gelösten Salzes, die Volumänderung bei der Dissociation, die Concentration bei sehr verdünnten Lösungen. Auch Elektrolyte mit mehrwerthigen Ionen werden den Betrachtungen unterzogen. Die Versuche gehen bis zu Drucken von 500 Atm. Untersucht wurden Wasser, Salzsäure, Chlornatrium, Essigsäure, Mono-, Di- und Trichloressigsäure, Ammoniak, Phosphorsäure, Natriumphosphat, Citronensäure, Kaliumcitrat, Weinsäure, Natriumtartrat, Ferrocyanwasserstoff, Ferrocyankalium und Benzolsulfonsäure. *Bs.*

F. Kohlrausch, L. Holborn und H. Dieſselhorst. Neue Grundlagen für die Werthe der Leitvermögen von Elektrolyten [2]). — Es handelte sich in der vorliegenden Arbeit hauptsächlich darum, eine Anzahl von Normalflüssigkeiten aufzustellen, auf welche die Leitvermögen anderer Flüssigkeiten in Zukunft bezogen werden können. Auſserdem werden die Factoren angegeben, durch welche die von verschiedenen Forschern bisher veröffentlichten Leitvermögen auf das absolute Maſs reducirt werden können. Das Leitvermögen 1 hat ein Körper, dessen Centimeterwürfel den Widerstand von 1 Ohm besitzt; die Leitvermögen in dieser Einheit werden mit k bezeichnet. Als Normallösungen empfehlen sich: 1. Schwefelsäure vom Maximum der Leitfähigkeit, spec. Gew. 1,223, k bei 18° 0,7398. Ein Fehler von fünf Einheiten der dritten Decimale des specifischen Gewichtes macht in k erst einen Fehler von 0,05 Proc. aus. 2. Maximal leitende Magnesiumsulfatlösung, spec. Gew. 1,190. Ein Fehler von 0,003 bedingt für das Leitvermögen erst einen Fehler von 0,02 Proc., bei 18° $k = 0{,}049\,22$. 3. Bei 18° gesättigte Kochsalzlösung, $k = 0{,}216\,05$. 4. Chlorkaliumlösungen von bekanntem Gehalt:

$^1/_1$-normal	$k = 0{,}098\,22$	bei	18°
$^1/_{10}$- „	$k = 0{,}011\,9$	„	18
$^1/_{50}$- „	$k = 0{,}002\,397$	„	18
$^1/_{100}$- „	$k = 0{,}001\,225$	„	18

Das zahlreiche sonstige Tabellenmaterial, Temperatureinflüsse u. s. w. betreffend muſs im Original eingesehen werden. *Bs.*

Friedr. Kohlrausch. Die Beweglichkeiten elektrischer Ionen in verdünnten wässerigen Lösungen bis zu $^1/_{10}$-normaler Concentration bei 18° [3]). — Der Verfasser hat sich der überaus mühe-

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 27, 457—473. — [2]) Wied. Ann. 64, 417—455. — [3]) Daselbst 66, 785—825.

vollen Arbeit unterzogen, die Elektricitätsleitung in verdünnten wässerigen Lösungen stark dissociirter Körper auf Tabellen mit additiven Beweglichkeiten der Ionen zurückzuführen. Das Ergebnifs der Arbeit läfst sich so ausdrücken: 1. Bis zu $^1/_{20}$- oder auch $^1/_{10}$-normaler Concentration lassen sich die Leitvermögen der Verbindungen aus einwerthigen und der aus einwerthigen mit zweiwerthigen Ionen mittelst einer einzigen Zahlenreihe durch die Addition von Ionenbeweglichkeiten genähert erhalten, die für jedes Ion nur von der Concentration abhängen. Gegenseitige Verbindungen zweiwerthiger Ionen verlangen eine gesonderte Tabelle. 2. Bei Salzen aus zwei einwerthigen Ionen führt die Rechnung zu Beweglichkeiten, die von einem Grenzwerth für unendliche Verdünnung bei allen Ionen mit wachsender Concentration etwa gleich stark und proportional der linearen Concentration abfallen. Die besonders beweglichen Ionen H und OH haben auch einen besonders starken Abfall ihrer Beweglichkeit, desgleichen die zweiwerthigen Ionen in Verbindung mit einwerthigen. Zweiwerthige Ionen in gegenseitiger Bindung haben ein ausnehmend starkes Gefälle ihrer Beweglichkeit. 3. Der Satz von der unabhängigen Beweglichkeit der Ionen in unendlicher Verdünnung führt bei keinem Körper zu Widersprüchen, die gröfser wären als die möglichen Fehler, welche in den Beobachtungen und der Unsicherheit der Extrapolation auf unendliche Verdünnung liegen. Eine Wiedergabe der umfangreichen Tabellen mufs an dieser Stelle leider unterlassen werden. *Bs.*

Louis Kahlenberg und Oswald Schreiner. Die wässerigen Lösungen der Seifen[1]. — Krafft[2] hat festgestellt, dafs selbst starke Seifenlösungen den Siedepunkt des Wassers nur sehr wenig erhöhen; er hat daraus auf sehr hohes Molekulargewicht und einen colloidalen Zustand der Seifen in Lösung geschlossen. Nach den Ansichten der Verfasser findet nun bei den Seifenlösungen überhaupt kein reguläres Sieden, sondern nur Bildung von Schaum statt und deswegen kann diese Methode nicht zur Bestimmung des Molekulargewichtes dienen und ebenso wenig darf man danach die Seifenlösungen als colloidal betrachten. Dies geht schon daraus hervor, dafs die Lösungen gute Leiter der Elektricität sind. Es wurden die *Leitfähigkeiten von Natriumoleat, Kaliumstearat und Kaliumpalmitat* bei wechselnden Verdünnungen, an den ersteren beiden auch bei wechselnden Temperaturen bestimmt. Es scheint aus diesen Messungen hervorzugehen, dafs die Seifen in Lösung

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 27, 552—566. — [2]) JB. f. 1897, S. 36, 1195.

in saure Salze und freies Alkali gespalten werden, die ihrerseits elektrolytisch dissociirt sind. — *Gefrierpunktsbestimmungen am Natriumoleat* führten zu dem Resultat, dafs in der Lösung Doppelmoleküle vorhanden sind. Bei Palmitaten und Stearaten waren diese Versuche nicht ausführbar, weil sich hier bei tiefen Temperaturen saure Salze ausschieden. *Kpl.*

K. Hopfgartner. Ueber Stromleitung in gemischten Lösungen von Elektrolyten [1]). — Die Resultate dieser umfangreichen Experimentalarbeit lassen sich im Auszuge nicht gut wiedergeben und mufs daher auf das Original verwiesen werden. Die Arbeit umfafst eine grofse Anzahl von Ueberführungsbestimmungen in Gemischen von Elektrolyten. Zunächst wurden Mischungen von Kupfersulfat und Magnesiumsulfat untersucht, später wegen der leichteren und genaueren Analyse Gemische von Chlornatrium und Salzsäure und von Chlorbaryum und Salzsäure in den verschiedensten Verhältnissen. Aber nicht nur auf die Gemische, sondern auch auf die einzelnen Stoffe selbst wurde die Untersuchung ausgedehnt und deren Ueberführungszahlen für die verschiedensten Verdünnungen genau bestimmt. *Bs.*

H. Hoffmeister. Ueber Stromleitung in gemischten Salzlösungen [2]). — Mit Hopfgartner's Apparat zur Bestimmung von Ueberführungszahlen in Salzgemischen hat Hoffmeister Ueberführungen in Gemischen von Salpetersäure und Silbernitrat, sowie von Natriumacetat und Essigsäure ausgeführt und gefunden, dafs die Dissociation der starken Salpetersäure durch mäfsige Zusätze von Silbernitrat kaum beeinflufst wird, desgleichen die schwache Essigsäure selbst die Dissociation des Natriumacetats durchaus nicht beeinflufst. *Bs.*

Hans Jahn. Bemerkungen zu der vorstehenden Abhandlung des Herrn Hoffmeister [3]). — An Hopfgartner's und Hoffmeister's Messungen knüpft Jahn hier theoretische Betrachtungen über den Dissociationsgrad von Elektrolyten und über das Ostwald'sche Verdünnungsgesetz. Er hat von seinen Schülern genaue Bestimmungen von Wanderungsgeschwindigkeiten ausführen lassen, die demnächst veröffentlicht werden sollen und die er für seine Schlüsse hofft verwerthen zu können. *Bs.*

Mac Gregor und E. H. Archibald. Ueber die Berechnung der Leitfähigkeit von wässerigen Lösungen zweier Elektrolyte,

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 25, 115—143; ein Auszug der Arbeit befindet sich auch: Zeitschr. Elektrochem. 4, 445—451. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 27, 345—353. — [3]) Daselbst, S. 354—356.

welche kein gemeinsames Ion enthalten[1]). — Nach einer von Mac Gregor angegebenen Methode werden die Leitfähigkeiten von Gemischen zweier Elektrolyte ohne gemeinsames Ion berechnet für Gemische der Chloride und Sulfate von Natrium und Kalium. Die Berechnungen sind mit den von Archibald ausgeführten Messungen in ausreichender Uebereinstimmung. *Bs.*

I. G. Mac Gregor und E. H. Archibald. Ueber die Verwendung der Leitfähigkeitsmessungen zum Studium mäfsig verdünnter Lösungen von Doppelsalzen[2]). — Läfst sich die Leitfähigkeit eines Gemisches zweier Salze aus den Leitfähigkeiten der beiden Componenten bestimmen, so ist kein Grund zur Annahme eines Doppelsalzes vorhanden. Die Verfasser finden nun in concentrirteren Lösungen bisweilen Abweichungen, welche auf Doppelsalze schliefsen lassen. *Bs.*

E. H. Archibald. Ueber die Berechnung der Leitfähigkeit von wässerigen Lösungen, die Kalium- und Natriumsulfat enthalten[3]). — Im Gegensatz zu den Mischungen aus Chloriden, bei denen die berechneten Werthe für die Leitfähigkeit bis um 5 Proc. von den beobachteten abweichen, beträgt für Mischungen aus den Sulfaten auch in den nahezu gesättigten Lösungen der Unterschied nur etwa 1,5 Proc. Enthalten die Mischungen nicht mehr als 0,8 g Aequivalente im Liter, so liegen die Abweichungen der gemessenen Werthe von den berechneten innerhalb der Versuchsfehler. *Op.*

T. C. Mac Kay. Ueber die Berechnung der Leitfähigkeit wässeriger Lösungen, welche die Chloride von Natrium und Baryum enthalten[4]). — Verfasser hat die Leitfähigkeit von Mischungen aus wässerigen Lösungen von Chlornatrium und Chlorbaryum gemessen und vergleicht die gefundenen Werthe mit denen, die nach der graphischen Methode von MacGregor erhalten werden. Der Gehalt der Lösungen schwankte zwischen 0,0066 bis 5,013. Die Abweichungen zwischen den auf beiden Wegen gefundenen Werthen schwanken zwischen + 0,6 bis — 0,6. Sie sind unregelmäfsig vertheilt und liegen innerhalb der Versuchsfehler. *Op.*

Paul Dutoit und L. Friderich. Ueber die Leitfähigkeit von Elektrolyten in organischen Lösungsmitteln[5]). — Aus den Messungen der Verfasser geht hervor, dafs für die Dissociation eines Elektro-

---

[1]) Phil. Mag. 45, 151—158. — [2]) Daselbst 46, 509—519. — [3]) Transact. of the Nova Sect. Inst. of Science 9, 291—301; Ref. Chem. Centr. 69, I, 823. — [4]) Transact. of the Nova Inst. of Science 9, 321—334; Ref. Chem. Centr. 69, II, 244. — [5]) Bull. soc. chim. [3] 19, 321—337.

lyten in einem Lösungsmittel die Polymerisation des letzteren wesentlich ist. Die Verfasser haben diesen Satz an einer grofsen Reihe von Lösungsmitteln und gelösten Stoffen nachgewiesen. *Bs.*

Elektromotorische Kräfte.

Alfred Coehn. Ueber ein Gesetz der Elektricitätserregung [1]). — An der Hand von Spannungsreihen für Reibungselektricität, sowie namentlich an Quincke's Versuchen über Fortführung von Flüssigkeiten in Capillarröhren, ferner aus vielen eigenen Messungen leitet der Verfasser als Gesetzmässigkeit ab, dafs sich bei Berührung zweier Stoffe stets der Stoff mit höherer Dielektricitätsconstante positiv gegen den Stoff mit niedriger Dielektricitätsconstante ladet. Metalle als Erreger von Strömungselektricität werden von den Betrachtungen überall ausgeschlossen. *Bs.*

Alfred Coehn. Ueber das Ladungsgesetz für Dielektrica [2]). — Es handelt sich um eine Erwiderung Coehn's auf eine Bemerkung Heydweiller's zu dem Ladungsgesetz für Dielektrica, das Heydweiller als für Metalle nicht zutreffend hingestellt hatte. Coehn weist nun darauf hin, dafs er sich in dieser Hinsicht in völliger Uebereinstimmung mit Heydweiller befindet und schon in seiner ersten Publication ausdrücklich die Metalle von seinen Betrachtungen ausgeschlossen hatte. *Bs.*

D. Donnan. Theorie des Halleffects in einem binären Elektrolyten [3]). — Donnan hat die allgemeine Theorie des Halleffects in einem binären Elektrolyten durchgeführt, in van Everdingen's Ableitung einen Fehler nachgewiesen und gezeigt, dafs bisher Effecte von beobachtbarer Gröfse noch nicht erzielt werden konnten, was mit den negativen Resultaten Roiti's und Florio's im Einklang steht. Die scheinbaren bisher beobachteten Halleffecte sind daher anderen Ursachen zuzuschreiben. *Bs.*

F. G. Donnan. Der Thomsoneffect in einem binären Elektrolyt [4]). — Der Verfasser hat aus der Nernst'schen Theorie den Thomsoneffect in einem binären Elektrolyten abgeleitet und berechnet denselben für einen besonders günstigen Fall zu 6 Millivolt für eine Temperaturdifferenz von 100°. *Bs.*

C. J. Reed. Vergleichung thermoelektrischer und galvanischer Wirkung [5]). — Der Verfasser stellt im Anschlufs an die Er-

---

[1]) Wied. Ann. 64, 217—232. — [2]) Daselbst 66, 1191—1193. — [3]) Chem. News 78, 8. — [4]) Phil. Mag. 45, 529—532. — [5]) J. Frankl. Inst. 146, 424—448.

scheinungen des Peltiereffects in Elektrolyten und im Anschlufs an die Gesetze der galvanischen Stromerzeugung Betrachtungen an, die grofsentheils falsch sind. Am Schlusse werden dann einige thermoelektrische Elemente mit geschmolzenen oder wässerigen Elektrolyten behandelt, zu denen theoretische Erklärungen nicht versucht werden. *Bs.*

The Cox Thermo-Electric Company Ltd. Thermosäule [D. R.-P. Nr. 96660][1]. — Die Anordnung ist derartig getroffen, dafs die aus den einzelnen Thermoelementen gebildete Säule behufs Auswechselung schadhafter Elemente leicht aus dem sie umschliefsenden Gehäuse herausgenommen werden kann. Zu diesem Zwecke ist der zwischen Säule und Gehäusewand liegende, das Kühlwasser aufnehmende Raum durch Dichtungsringe, in welche die die Säule umgebende Metallhülle sich eindrückt, abgedichtet. Die Dichtungsringe werden durch Schrauben mit Ring festgeprefst. *Op.*

W. Palmaer. Ueber die Wirkungsart der Tropfelektroden[2]. — Die vorliegende Arbeit bildet den Beginn einer gröfseren Untersuchung, welche sich die Prüfung der Nernst'schen Theorie der Wirkungsart der Tropfelektroden zur Aufgabe gestellt hat Die Theorie liefs sich auf elektrometrischem Wege vollständig bestätigen und Palmaer gedenkt die Untersuchung auch bis zu einer directen chemischen Bestätigung der Nernst'schen Theorie weiterführen zu können. *Bs.*

W. Nernst und E. Bose. Ein experimenteller Beitrag zur osmotischen Theorie[3]. — Die Potentialdifferenz zwischen einem Metall und einem Elektrolyt hängt nach der Nernst'schen Theorie ab lediglich von der Concentration der Ionen des betreffenden Metalls in der Lösung. Diese kann theils durch chemische Mittel sehr klein gemacht werden, theils auch durch elektrische, z. B. durch Herauselektrolysiren des Metalles aus der Lösung. Es wird nun gezeigt, dafs sowohl an einer Quecksilber-, als an einer Silberelektrode die Potentialdifferenz um mehrere Zehntel Volt geändert werden kann, indem man aus der Nachbarschaft der Elektrode durch Elektrolyse das in Lösung befindliche Metall weitgehend entfernt. Diese Potentialdifferenzen erwiesen sich aber als ganz ungeheuer polarisirbar, so dafs sie nur mit einem hochempfindlichen Quadrantenelektrometer mefsbar waren und 100000 Ohm schon einen völligen Kurzschlufs für sie bedeuteten. *Bs.*

---

[1] Patentbl. 19, 322. — [2] Zeitschr. physik. Chem. 25, 264—283. — [3] Zeitschr. Elektrochem. 5, 233—235.

Hector R. Carvett. Ueber Einzelpotentialdifferenzen [1]. — Der Verfasser hat sich mit der Bestimmung von Einzelpotentialdifferenzen mittelst Tropfelektroden beschäftigt und kommt zu dem Resultate, dafs bisher noch in keiner Weise die wahre Bestimmung von Einzelpotentialdifferenzen möglich ist. *Bs.*

R. Luther. Elektroden dritter Art [2]. — Um Elektroden zu erhalten, welche bezüglich eines wasserzersetzenden Metalls reversibel sind, hat Luther Elektroden mit zwei festen Bodenkörpern hergestellt, die einen weiteren Ausbau der Nernst'schen Elektroden zweiter Art bedeuten. Eine Bleielektrode, umgeben von Bleisulfat und Calciumsulfat, ist bezüglich des Calciums reversibel, da die Bleiionenconcentration durch die Sulfationen, diese aber durch die Calciumionen (etwa $CaCl_2$ als Elektrolyt) bedingt ist. Was die Bedingungen für die Auswahl der Bodenkörper betrifft, so mufs $PbSO_4$ schwerer löslich sein als $CaSO_4$, desgleichen als $PbCl_2$, es dürfen sich keine Doppelsalze u. s. w. bilden, auch keine anderen freiwilligen Reactionen veranlassen. Dadurch ist die Zahl solcher Elektroden dritter Art erheblich beschränkt. *Bs.*

W. Jäger. Das elektromotorische Verhalten von Cadmiumamalgam verschiedener Zusammensetzung [3]. — Sehr verdünnte Cadmiumamalgame zeigen Potentiale, welche von dem des Quecksilbers mit wachsender Cadmiumconcentration rasch ansteigen. Bei etwa 6 Proc. Cadmium wird das Potential constant bis zu einem Gehalt von etwa 14 Proc., um nun langsam weiter zu steigen gegen den Werth für das reine Cadmium. Von Wichtigkeit ist dies Verhalten für die Herstellung von Cadmiumnormalelementen, da nur bei Anwendung von Amalgamen mit 6 bis 14 Proc. Cadmium die elektromotorische Kraft der Elemente unabhängig ist von der Concentration des angewendeten Amalgames. Ein amalgamirter Cadmiumstab zeigt allmählich eine Spannung, die sich immer mehr dem Werthe für reines Cadmium nähert, indem das Quecksilber immer mehr ins Innere des Stabes diffundirt, das Amalgam an der Oberfläche also immer concentrirter wird. *Bs.*

E. Luther. Berichtigung [4]. — Der Verfasser hat früher den Satz aufgestellt, dafs „gleichartig heteronome Elemente mit gesättigten Lösungen dieselbe elektromotorische Kraft haben unabhängig vom Lösungsmittel“ und hat angenommen, dafs dieser

[1] J. physic. Chem. 2, 289—321. — [2] Zeitschr. physik. Chem. 27, 364—366. — [3] Ann. Phys. 65, 106—110. — [4] Zeitschr. physik. Chem. 26, 170—172.

Satz auch für krystallwasserhaltige Salze als Bodenkörper Gültigkeit behalte. Dies ist jedoch nicht der Fall und wird nunmehr richtig gestellt. *Bs.*

Wilder D. Bancroft. Der Freiheitsgrad Volta'scher Zellen[1]. — Bancroft wendet sich gegen eine Anwendung, die Nernst von der Phasenregel auf Normalelemente gemacht hat und in welcher sich ein Fehler befindet, und führt dann die Anwendung der Phasenregel auf eine ganze Reihe von Elementen durch. *Bs.*

Emil Petersen. Ueber einige Formen der gebräuchlichsten galvanischen Elemente[2]. — Der Verfasser beschreibt eine Anzahl von Abänderungen an gebräuchlichen Primärelementen, von welchen er annimmt, dafs sie auch Anderen nützlich sein können. In Kürze lassen sich dieselben nicht wiedergeben. *Bs.*

G. Platner. Beiträge zur Theorie und Construction galvanischer Elemente[3]. — *Die chemischen Processe im Zinkelement.* Die Bildung von Zinkhydroxyd in Salzlösungen enthaltenden Zinkelementen braucht nicht auf einer Wirkung der Elektrolyse zu beruhen, sondern sie läfst sich aus der hydrolytischen Spaltung der Salzlösungen und dem Massenwirkungsgesetz erklären. — Die hydrolytische Dissociation beweist Verfasser aus dem Gesetze von Tommasi über Wärmetönungen. *Depolarisation durch Chlorate.* Verfasser beschreibt ein Element, in dem eine Chloratmischung als Depolarisationsmasse verwandt wird. Ein Kohlecylinder, welcher durch Imprägniren mit Wasserglas undurchlässig bleibt, wird mit Chloratmischung gefüllt, während um ihn herum eine Braunsteinpaste angeordnet ist. Diese Modification der Braunsteinelemente soll die bis jetzt gebräuchliche Art bei Weitem übertreffen. *Op.*

Hamilton P. Cady, Elektromotorische Kräfte zwischen Amalgamen[4]. — Als Resultate der Untersuchung sind zu nennen: Die elektromotorische Kraft von Amalgamketten ist unabhängig von der Natur des Lösungmittels und von der Concentration des gleichen Salzes. Sie ist cet. par. der Valenz des betreffenden Metalles umgekehrt proportional. Amalgame der Alkali- und Alkalierd-Metalle ergaben abnorme Werthe, die aber mit den abnormen Dampfdrucken dieser Amalgame im Einklang sind. *Bs.*

Richard Lorenz. Ueber galvanische Fällungselemente[5]. — Lorenz beschäftigt sich mit solchen galvanischen Elementen, deren Elektrolyt während ihrer Function in Summa keinerlei

[1]) J. physic. Chem. 2, 427—440. — [2]) Zeitschr. Elektrochem. 5, 261—265. — [3]) Elektrochem. Zeitschr. 5, 150—153; Ref. Chem. Centr. 69, II, 1041—1042. — [4]) J. physic. Chem. 2, 551—564. — [5]) Zeitschr. Elektrochem. 4, 305—309.

Aenderung erfährt. Zu diesem Typus galvanischer Elemente gehören die Fällungselemente, welche folgendermafsen aufgebaut sind. Metall (Zink, Cadmium, Magnesium, Eisen), Kochsalzlösung als Elektrolyt und eine unangreifbare Elektrode Platin, oder besser eine Cupronplatte. Die Function eines solchen Elementes ist die folgende. Das angreifbare Metall wird gelöst, das gebildete Chlorid diffundirt zur anderen Elektrode und begegnet auf diesem Wege den dort gebildeten Hydroxylionen, mit denen nunmehr, also inmitten der Lösung, Fällung des Metallhydroxyds erfolgt. Damit ist auch der Name Fällungselemente erklärt. Die Spannung ist bei allen Elementen stark von der Stromentziehung abhängig. Bei grofsem äufseren Widerstande ist die elektromotorische Kraft etwa für:

Zn	0,77 Volt
Cd	0,63 „
Fe	0,30 „
Mg	1,53 „

Bs.

William Duane. Ueber elektrolytische Thermoketten[1]. — Es werden elektrolytische Thermoelemente untersucht, in welchen sich die eigentlichen Elektroden auf derselben Temperatur befinden, die thermoelektrischen Kräfte also allein im Elektrolyten selbst gebildet werden. Für solche Elemente etwa des Typus:

Lösung 1 | Lösung 2 | Lösung 1
T_1 T_2

gilt nach Nernst's osmotischer Theorie der galvanischen Stromerzeugung die Formel:

$$E = R\left(\frac{u_1 - v_1}{u_1 + v_1} T_1 - \frac{u_2 - v_2}{u_2 + v_2} T_2\right) \log \frac{c_1}{c_2}.$$

Die Versuchsergebnisse bilden einen schlagenden Beweis der Nernst'schen Theorie. Bei Elementen, in denen die Lösungen 1 und 2 verschiedene Substanzen, statt dieselbe Substanz in verschiedener Concentration enthielten, ergaben sich Abweichungen von der Theorie, welche aller Wahrscheinlichkeit nach auf Kräfte längs des Temperaturgefälles hinweisen. Der Rest der Arbeit besteht wesentlich aus theoretischen Betrachtungen. *Bs.*

Ernst Cohen. Ueber eine neue (vierte) Art Umwandlungselemente[2]. — Als vierte Art von Umwandlungselementen definirt Cohen Elemente vom Typus des Clarkelementes, die zusammengesetzt sind nach dem Schema:

---

[1]) Wied. Ann. 65, 374—402. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 25, 300—304.

In Bezug auf das Anion umkehrbare Elektrode	Gesättigte Lösung eines Salzes in Gegenwart der *stabilen* festen Phase des Salzes	In Bezug auf das Kation umkehrbare Elektrode

Aus der Unstetigkeit im Verlaufe der elektromotorischen Kraft mit der Temperatur bestimmt er den Umwandlungspunkt des Zinksulfats zu 39,9°. *Bs.*

Carl Knüpffer. Chemisches Gleichgewicht und elektromotorische Kraft[1]). — Der Verfasser stellte sich die Aufgabe, eine chemische Umsetzung, deren Gleichgewicht sich sowohl chemisch-analytisch bestimmen läfst, und welche andererseits auch sich zum Aufbau eines umkehrbaren galvanischen Elementes eignet, zu finden, um daran die *Beziehungen zwischen elektromotorischer Kraft und chemischem Gleichgewicht* und den *Umsatz chemischer Energie in elektrische* zu studiren. Als geeignet erwies sich die Umsetzung zwischen Thalliumchlorür und Rhodankalium zu Thalliumcyanür und Kaliumchlorid. Zur Feststellung des chemischen Gleichgewichtes mufste zunächst ein Verfahren ausgearbeitet werden, das den *quantitativen Nachweis von Rhodan neben Chlor* ermöglichte. Das Rhodan wurde mit Jodsäure und Schwefelsäure zu Cyanwasserstoff oxydirt, letzterer sowie das freiwerdende Jod wurden durch Erhitzen ausgetrieben. Die übrig gebliebene Jodsäure wurde darauf durch schweflige Säure zerstört, der Jodwasserstoff durch Kaliumnitrit in Jod übergeführt, letzteres dann verjagt und schliefslich wurde das Chlor nach Volhard bestimmt. In einer anderen Portion der Lösung stellte Knüpffer den Gehalt an Chlor und Rhodan mittelst Silbernitrat fest und erhielt aus der Differenz beider Verfahren den Rhodangehalt. Die Constante des chemischen Gleichgewichts wurde so bei drei verschiedenen Temperaturen ermittelt. Zwischen dem Verhältnifs k der Chlorionen zu den Rhodanionen im Gleichgewichtszustande und der elektromotorischen Kraft eines Elementes, bestehend aus Thalliumamalgam | Thalliumchlorür | Kaliumchlorid | Kaliumhydroxyd | Kaliumrhodanid | Thalliumrhodanür | Thalliumamalgam kann die theoretische Beziehung aufgestellt werden:

$$\pi = \frac{RT}{96540} \cdot ln \frac{k}{\alpha},$$

wo α das Concentrationsverhältnifs der beiden verwendeten Thalliumsalzlösungen bezeichnet. Die hiernach berechneten elektromotorischen Kräfte stimmten mit den direct beobachteten sehr

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **26**, 255—284.

gut überein. Auch das zu erwartende Resultat, dafs für $\alpha = k$ die elektromotorische Kraft durch 0 hindurch ihr Zeichen wechselt, konnte experimentell bestätigt werden. Um die *Wärmetönung* der untersuchten Reaction zu bestimmen, wurde diejenige der Umsetzung zwischen Thallosulfat und Rhodankalium direct gemessen (266,6 Cal.). Da von Thomson bereits die Reactionswärme für $Tl_2SO_4 . aq + 2 HClaq = 2 TlCl + K_2SO_4aq$ zu 203,0 Cal. gefunden war, ergab sich für die vorliegende Umsetzung $TlCl + S\bar{C}N = TlSCN + \bar{Cl}$ eine Tönung von 31,8 Cal. Mit Hülfe dieser Zahl konnte sowohl der Temperaturcoëfficient der Gleichgewichtsconstante k nach der Formel von van 't Hoff, wie auch derjenige der elektromotorischen Kraft der beschriebenen Kette nach der Helmholtz'schen Formel ermittelt worden. Beide stimmten mit dem Ergebnisse der directen Messungen gut überein.

R.

G. Bredig. Ueber elektromotorische Kraft und chemisches Gleichgewicht [nach Versuchen von Knüpffer[1])]. — Verfasser giebt einen kurzen Ueberblick der oben dargelegten Ergebnisse.

Bdl.

Karl Schaum. Ueber Energieumwandlung im galvanischen Element[2]). — Verfasser hat die elektromotorische Kraft von einer Normalelektrode gegen eine Platinelektrode gemessen, die sich in einer Ferro- und Ferricyankalium in wechselndem Verhältnifs enthaltenen Lösung befand. Fällt das Verhältnifs der Ferri- zu den Ferrocyanionen von 70,12 bis 0,42, so sinkt die elektromotorische Kraft von 0,829 auf 0,688. Verfasser mifst die elektromotorische Kraft von Ketten, in der Lösungen mit verschiedenem Verhältnifs von Ferro- und Ferriionen gegen einander geschaltet sind. Die gefundenen Werthe stimmen mit den theoretisch berechneten überein. Das Concentrationsverhältnifs von Ferri- zu Ferrocyanionen, bei dem Gleichgewicht gegen die Normalelektrode herrscht, so dafs weder Calomel zu Quecksilber reducirt noch letzteres in ersteres verwandelt wird, berechnet Verfasser — nach einer ähnlichen Methode wie Peters — zu $1:10^{2,61}$. Ist das Verhältnifs $1:10^{12,85}$, so ist das Bestreben der Ferro- in Ferricyanionen überzugehen, ebenso grofs wie das umgekehrte. In gleich concentrirten Lösungen ist die Oxydationswirkung von Ferricyankalium weit gröfser als die Reductionswirkung von Ferrocyankalium.

Op.

---

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 4, 544—546. — [2]) Sitzungsber. d. Ges. z. Bef. d. ges. Naturw. Marburg 1898, S. 137—147; Ref. Chem. Centr. 69, II, 913.

Rudolf Peters. Ueber Oxydations- und Reductionsketten und den Einfluſs complexer Ionen auf ihre elektromotorische Kraft[1]. — Die Arbeit erbringt den experimentellen Nachweis, daſs die van 't Hoff'sche Gleichung:

$$\pi = \frac{RT}{nF} \ln k$$

auch für Oxydations- und Reductionsketten gültig ist. Daraus ergiebt sich, daſs jede Aenderung der relativen Concentration der das Potential bestimmenden Ionen ein Sinken oder Steigen des Potentials bewirken muſs. Dies findet in besonders ausgeprägtem Maſse statt, wenn die Ionen eines zugesetzten Elektrolyten mit den Ionen einer der beiden Componenten (Chromo- und Chromi-, Mangano- und Mangani-, Ferro- und Ferrisalz) eine wenig dissociirte oder complexe Verbindung bilden. So ist der Grund der bedeutenden Potentialänderung nach der elektropositiven Seite, die in einer Ferro-Ferrisalzmischung auf Zusatz von Fluornatrium stattfindet, aller Wahrscheinlichkeit nach auf die Bildung des Natriumsalzes einer complexen Ferrifluorwasserstoffsäure zurückzuführen. Für das Salz $Na_3FeFl_6 + {}^1/_2 H_2Cl$ wurde die Complexität durch Ueberführungsversuche nach Hittorf nachgewiesen. Ein vorläufiger Bericht über die Arbeit wurde auf der Jahresversammlung der deutschen elektrochemischen Gesellschaft vorgetragen[2]. *Bs.*

Ph. Kohnstamm und E. Cohen. Physikalisch-chemische Studien am Normalelement von Weston[3]. — Die Verfasser glauben aus dilatometrischen Messungen den Schluſs ziehen zu müssen, daſs der Bodenkörper des Cadmiumnormalelementes $CdSO_4$, ${}^8/_3 H_2O$, bei etwa 15° eine Umwandlung erfährt und das Element deshalb nur oberhalb dieser Temperatur als Normal brauchbar sei. Diese Befürchtungen haben sich später als unbegründet erwiesen und die beobachteten Unregelmäſsigkeiten sind dem 14,3 proc. Cadmiumamalgam zuzuschreiben, welches in neuerer Zeit durch 12 bis 13 proc. ersetzt wird. *Bs.*

K. Kahle. Bemerkungen zu einer Arbeit der Herren Callendar und Barnes über Clarkelemente[4]. — Der Verfasser vergleicht die Resultate von Callendar und Barnes mit den in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt an Clarkelementen erhaltenen Resultaten und weist nach, daſs beide Arbeiten sich in

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 26, 193—236. — [2]) Zeitschr. Elektrochem. 4, 534—537. — [3]) Ann. Phys. 65, 344—357; siehe auch Zeitschr. Elektrochem. 4, 542—543. — [4]) Ann. Phys. 64, 92—94.

bester Uebereinstimmung befinden. Zum Beweise seien hier die Formeln angegeben, welche sich aus den beiden Untersuchungen für die Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft der Clarkelemente von der Temperatur ergeben. Ist E_t die elektromotorische Kraft bei t^0, E_{15} diejenige bei 15°, so ist nach:

Callendar und Barnes:

$$E_t = E_{15} - 0{,}001200\ (t - 15) - 0{,}0000062\ (t - 15)^2.$$

Jäger und Kahle:

$$E_t = E_{15} - 0{,}00119\ (t - 15) - 0{,}000007\ (t - 15)^2.$$

Die Verwendung des Clarkelementes zu genauen Messungen hat durch diese Uebereinstimmung eine erhöhte Sicherheit gewonnen.

Bs.

W. Jäger und K. Kahle. Ueber Quecksilber-Zink- und Quecksilber-Cadmiumelemente als Spannungsnormale[1]). — Die Verfasser stellen die genauen Herstellungsbedingungen für Normalelemente nach den Erfahrungen der Reichsanstalt zusammen, geben ausführliche Tabellen über die Constanz und Reproducirbarkeit derselben, das Verhältnifs der Spannungen der beiden Elemente und die Temperaturcoëfficienten. Hier seien die Formeln zur Berechnung der elektromotorischen Kraft angegeben:

Clarkelement:

$$E_t = 1{,}4328 - 0{,}00119\ (t - 15) - 0{,}000007\ (t - 15)^2 \text{ int. Volt.}$$

Cadmiumelement:

$$E_t = 1{,}0186 - 0{,}000038\ (t - 20) - 0{,}00000065\ (t - 20)^2 \text{ int. Volt.}$$

Bs.

D. Mc. Intosh. Normalelemente[2]). — Der Verfasser hat als Normalelemente für niedrige Spannungen Elemente von der Zusammensetzung untersucht:

$$Cu \mid CuSO_4\, 5\, H_2O \text{ gesättigte Lösung} \mid Hg_2SO_4 \mid Hg$$

und

$$Pb \mid PbCl_2 \text{ gesättigte Lösung} \mid HgCl_2 \mid Hg.$$

Das erstere Element hat eine elektromotorische Kraft von

$$0{,}3613 - 0{,}0006\ (t - 16{,}5) \text{ Volt,}$$

das letztere dagegen:

$$0{,}5882 + 0{,}0006\ (t - 21) \text{ Volt.}$$

Beide Elemente erweisen sich als sehr constant. *Bs.*

F. S. Spiers, F. Twyman und W. L. Waters. Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft von H-förmigen Clarkelementen von der Temperatur[3]). — Die Verfasser lassen die untersuchten

[1]) Wied. Ann. 65, 926—942. — [2]) J. physic. Chem. 2, 185—193. — [3]) Phil. Mag. 45, 285—298.

Elemente cyklische Temperaturänderungen durchlaufen und constatiren ein geringes Zurückbleiben der elektromotorischen Kraft. Die Elemente haben also eine meſsbare Einstellungsgeschwindigkeit, so daſs sie für genauere Messungen möglichst dauernd auf constanter Temperatur gehalten werden sollten. *Bs.*

Ignaz Klemenčič. Bemerkungen über den inneren Widerstand von Normalelementen [1]). — Der Verfasser weist darauf hin, daſs für einzelne Zwecke ein kleiner Widerstand für Normalelemente wünschenswerth, wenn auch erst secundär von Bedeutung ist. Es werden die Ursachen der bisweilen beobachteten hohen Widerstandswerthe erörtert. *Bs.*

Franz Peters. Verwendung von Persulfaten als Depolarisatoren in galvanischen Elementen [D. R.-P. Nr. 96434] [2]). — Die depolarisirende Masse wird aus Persulfaten allein oder in Verbindung mit bekannten depolarisirenden Stoffen hergestellt, wodurch die Wirksamkeit der galvanischen Elemente erhöht wird. *Op*

Gustav Platner. Depolarisationsmasse für galvanische Elemente [D. R.-P. Nr. 99950] [3]). — Die Depolarisationsmasse besteht aus chlorsauren Salzen in Verbindung mit einem Metallsuperoxyd, wie Mangan- und Bleisuperoxyd, oder mit Mischungen, aus denen sich das Superoxyd bildet. Der Masse können Metallsalze zugesetzt werden, welche leicht in basische Salze übergehen, wie Zinn-, Eisen-, Chromsalze, und dabei eine die Chlorate zersetzende Säure abgeben. (Vgl. S. 166.) *Op.*

Victor Jeanty. Galvanische Batterie [D. R.-P. Nr. 96664] [4]). — Die unlöslichen Elektroden stehen in schmalen, undurchlässigen Behältern, welche in ihrem unteren Theile das Depolarisationsmittel enthalten. Parallel zu den Behältern und zwar in gleicher Höhenlage mit dieser oder ein wenig unter denselben befinden sich die löslichen Elektroden. Das Ganze umgiebt ein mit Erregerflüssigkeit gefüllter Behälter. Letzterer kann mit einem Speisebehälter verbunden sein, welcher das lösliche Depolarisationsmittel enthält und mit den einzelnen Behältern in Verbindung steht. Die aus der Auflösung der Elektroden herrührenden und zu Boden sinkenden Stoffe gelangen unter einer Wand hindurch in einen Raum, aus dem sie durch eine Oeffnung abflieſsen. Durch die Anordnung soll eine Mischung der Erreger- und Depolarisationsflüssigkeit vermieden werden, obgleich beide Flüssigkeiten in elektrischer Verbindung bleiben. *Op.*

---

[1]) Wied. Ann. **65**, 917—920. — [2]) Patentbl. **19**, 567. — [3]) Daselbst, S. 874. — [4]) Daselbst, S. 323.

Wilhelm Exner und Ernst Paulsen. Galvanisches Element [D. R.-P. Nr. 98010][1]). — Die Erregerflüssigkeit des Elements, dessen Elektroden aus Bleisuperoxyd und Zink bestehen, wird hergestellt aus einer Mischung von Oxalsäure und Schwefelsäure, der Gelatine und Quecksilbersulfat zugesetzt wird, zum Schutz der Elektroden bei nicht im Betriebe befindlichen Element. *Op.*

Albrecht Heil. Galvanisches Element [D. R.-P. Nr. 96666][2]). — Der Elektrolyt des mit Zink- und Kohleelektroden versehenen Elementes wird aus einer mit Soda versetzten Zinkvitriollösung gebildet, in welcher Sägespäne das Herabsinken des ausgefällten Zinkhydroxydes verhindern. Die Kohle ist mit Bleisuperoxyd umgeben. Das Element besitzt eine hohe Spannung und bewahrt diese bei starkem Strome lange Zeit. Ferner wird es im Ruhezustande nicht durch schädliche locale Wirkungen beeinflufst. *Op.*

Industriewerke Kaiserslautern. Galvanisches Element [D. R.-P. Nr. 97713][3]). — Der mit depolarisirender Masse gefüllte und unten durch eine Metallplatte verschlossene Braunsteincylinder steht auf isolirender Grundlage in dem Zinkcylinder, der an seiner Aufsenseite einen Kupferüberzug trägt und excentrisch in einen zweiten Braunsteincylinder derartig eingesetzt ist, dafs er diesen auf einer Mantellinie berührt. Der zwischen beiden verbleibende Raum ist mit depolarisirender Masse gefüllt. Dieses Ineinanderschachteln kann je nach der verlangten Spannung fortgesetzt werden. *Op.*

Charles Théryc. Regenerirbares galvanisches Element mit Brompentachlorid als Elektrolyt [D. R.-P. Nr. 97539][4]). — Als Elektrolyt wird wegen seines hohen Chlorgehaltes Brompentachlorid benutzt, das in einem geschlossenen Gefäfse mit einer aus Zink, Eisen oder einem anderen, der chemischen Verbindung mit Chlor fähigen Metalle oder Metalloide bestehenden negativen Elektrode und einer von Kohle oder zweckmäfsiger von Platin oder einem mit Platin überzogenen Metalle gebildeten positiven Elektrode untergebracht ist. Um im Zustande der Ruhe einen Verbrauch des Elementes zu verhindern, empfiehlt es sich, mit dem Batteriebehälter einen zweiten, von diesem absperrbaren Behälter zur Aufnahme des Brompentachlorids zu verbinden, aus welchem letzteres beim Arbeiten der Batterie in den, Wasser und die beiden Elektroden enthaltenden, Batteriebehälter durch ein am Boden des Behälters mündendes Rohr tritt. Das erschöpfte

---

[1]) Patentbl. 19, 656. — [2]) Daselbst, S. 344. — [3]) Daselbst, S. 479. — [4]) Daselbst, S. 457.

Element kann durch Hindurchleiten des elektrischen Stromes wieder belebt werden. Das hierdurch von neuem gebildete Brompentachlorid wird durch Erwärmen des Batteriegefäfses durch ein zweites, weit in den Aufnahmebehälter hineinragendes, absperrbares Rohr in diesen getrieben. *Op.*

F. Dolezalek. Ueber die chemische Theorie des Bleiaccumulators [1]). — Die Arbeit enthält eine umfassende Untersuchung des Bleiaccumulators mit den Hülfsmitteln der Thermodynamik; namentlich wird die Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft von der Säureconcentration ausführlich behandelt. Die Hauptresultate sind die folgenden: 1. Der stromliefernde Procefs im Bleiaccumulator ist vollkommen reversibel und entspricht der Gleichung: $PbO_2 + Pb + 2H_2SO_4 = 2PbSO_4 + 2H_2O$. 2. Die Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft fällt mit der Aenderung der freien Energie mit der Säureconcentration zusammen, wobei die Helmholtz'sche Theorie der Concentrationsströme sich gut bestätigt findet. 3. Von den Theorien des Bleiaccumulators sind nur diejenigen von Liebenow und von Leblanc mit der Thermodynamik im Einklange und daher haltbar. 4. Der Unterschied von Lade- und Entladespannung wird lediglich durch das Auftreten von Concentrationsunterschieden der Säure in der activen Masse verursacht. Der Concentrationsausgleich der Säure in der Elektrodensubstanz wird vorzugsweise durch locale Concentrationsströme erzielt; daher ist die metallische Leitfähigkeit der activen Masse für jeden Accumulator nothwendige Bedingung. *Bs.*

F. Dolezalek. Ueber die Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft des Bleiaccumulators von der Säureconcentration [2]). — Diese Abhandlung behandelt dasselbe Thema wie die vorstehend referirte Arbeit, jedoch etwas mehr vom Standpunkte der Accumulatorentechnik aus. *Bs.*

P. Schoop und H. Benndorf. Die vergleichende Darstellung von Accumulatoren [3]). — Verfasser haben die Accumulatoren verschiedener Systeme auf Capacität, Nutzeffect und Widerstand untersucht und besprechen die zur Bestimmung dieser drei Gröfsen geeigneten Methoden. Zur Bestimmung der Capacität mufs man mit verschiedener Stromstärke entladen, da sie mit zunehmender Entladungscapacität abnimmt. Es ist nöthig, auch die Ladecapacität festzustellen, d. h. die Elektricitätsmenge, welche bei constanter Ladeintensität in den Accumulator gesandt werden

[1]) Ann. Phys. 65, 894—916. — [2]) Zeitschr. Elektrochem. 4, 349—355. — [3]) Elektrochem. Zeitschr. 5, 133—149.

kann, bis die Klemmenspannung nicht mehr wächst. Vortheilhaft wäre es auch, die Capacität der positiven und negativen Elektrode, die selten die gleiche ist, festzustellen. Unter Nutzeffect versteht man das Verhältnifs der in den Accumulator gesandten Elektricitätsmenge zu der, die bei der Entladung innerhalb des 10 proc. Spannungsabfalls wiedergewonnen wird. Die Feststellung des Widerstandes hat mehr theoretisches denn praktisches Interesse. Nach den Verfassern müssen noch folgende Spannungen gemessen werden: Spannung zwischen Cadmiumelektrode und jeder der beiden Elektroden während Stromdurchgang sowie bei unterbrochenem Stromkreis, ferner die Spannung zwischen beiden Elektroden bei Stromdurchgang und bei offenem Stromkreis. *Op.*

H. N. Warren. Eine verbesserte und neue Form eines Accumulators für schnelle und starke Entladungen [1]). — Die Platten besitzen die Form von Cylindern. Innerhalb und aufserhalb der positiven Platte befindet sich eine Kathode. Die active Masse besteht aus Mennige, Bleiglätte und Schwefelsäure. Nach dem Trocknen im Luftbade reducirt Verfasser die active Masse mit Zinkamalgam und Schwefelsäure. Zur Verhinderung der Sulfatbildung setzt Verfasser gewisse Phosphate zu. *Op.*

L. Bomel und Bisson, Bergés u. Co. Negative Elektrode für Accumulatoren [D. R.-P. Nr. 96 082] [2]). — Die negative Elektrode von Zinkaccumulatoren taucht mit ihrem unteren Ende in einen niedrigen, mit Quecksilber gefüllten Trog. Beim Laden des Accumulators findet durch das Hochklettern des Quecksilbers an dem sich bildenden Zinkniederschlage eine Amalgamirung des letzteren statt, während beim Entladen das frei werdende Quecksilber wieder in den Trog zurückfällt. *Op.*

Albrecht Heil. Herstellung von Bleigittern für Sammlerplatten [D. R.-P. Nr. 97 104] [3]). — Das aus bienenwabenartigen Zellen bestehende Bleigerüst erhält durch Bearbeiten seiner Aufsenflächen mittelst gekörnter oder gerippter Waben an den einzelnen Zellen vorspringende Ränder, um der wirksamen Masse einen besseren Halt zu gewähren. *Op.*

George Washington Harris und Richard Josiah Holland. Träger für die wirksame Masse elektrischer Sammler [D. R.-P. Nr. 99 006] [4]). — Die Trägerplatte ist mit parallelen Rippen versehen, von denen die auf der einen Seite sich mit

---

[1]) Chem. News **78**, 97. — [2]) Patentbl. **19**, 187. — [3]) Daselbst, S. 409. — [4]) Daselbst, S. 692.

denen auf der anderen Seite kreuzen. Alle diejenigen Theile der Platte, welche nicht zu den Rippen selbst gehören, sind entfernt, so dafs ein fester Zusammenhang der zwischen den Rippen liegenden wirksamen Masse besteht. Ferner besitzt die Platte keinen Rahmen, wodurch ein Werfen der Platte verhindert wird. *Op.*

E. Markwald. Herstellung von Elektroden für elektrische Sammler [D. R.-P. Nr. 99572][1]). — Reine stark verdünnte Butter- oder Milchsäure wird mit überschüssigem Bleioxyd unter Ausschlufs anderer Zusätze angerührt und so eine aus reinem basischem Bleisalz bestehende wirksame Masse erhalten. Letztere wird sofort auf die Masseträger aufgetragen, wo sie in kürzester Frist zu einem steinharten Kuchen erstarrt. *Op.*

Henri Pieper Fils. Verfahren zur Herstellung von Sammlerelektroden [D. R.-P. Nr. 100134][2]). — Die Herstellung von Elektroden mit Nuten von schwalbenschwanzförmigem Querschnitt zur Aufnahme der wirksamen Masse erfolgt in der Art, dafs eine Bleiplatte, welche auf der einen Seite rechtwinklig abstehende Rippen besitzt, mit der Rippenseite nach innen gekehrt zu einem Hohlcylinder derart umgeformt wird, dafs die Rippen parallel zu dessen Axe verlaufen. Die wirksame Masse wird vor dem Umformen der Platte in die Nuten eingestrichen. *Op.*

William B. Bary, W. Swiatsky und J. Wettstein. Verfahren zur Herstellung von Sammlerelektroden [D. R.-P. Nr. 97454][3]). — Die wirksame Masse besteht aus Bleioxyden, Glycerin und einem Zusatz von Alkohol oder einer alkoholischen Lösung von Aceton. Diese Masse soll langsamer erhärten und sich dem zu Folge in Formen giefsen lassen. *Op.*

Alexandre Darracq. Verfahren zur Herstellung einer homogenen activen Masse für Stromsammlerplatten [D. R.-P. Nr. 99685][4]). — Die aus Bleioxyd, einem Erdalkalisulfat und Ammoniak hergestellte Paste läfst man durch Eintrocknen erhärten. Die harte Masse wird dann zu Pulver zerkleinert und letzteres in den Träger eingeprefst. Durch Einstellen der so erhaltenen Elektrode in eine schwache Schwefelsäuremischung backt die wirksame Masse zusammen und erhärtet nach einigen Stunden. *Op.*

Wilhelm Majert und Fedor Berg. Verfahren zur Herstellung von Accumulatorenplatten [D. R.-P. Nr. 94654][5]). — Aus

[1]) Patentbl. 19, 797. — [2]) Daselbst, S. 929. — [3]) Daselbst, S. 394. — [4]) Daselbst, S. 855. — [5]) Daselbst, S. 241.

der Oberfläche des Metalles durch einen Stahl abgelöste Theile werden von einer hinter der Schneide des Stahls liegenden Fläche zu geraden, spiralförmigen oder sonst zweckmäfsig verlaufenden Rippen aufgebogen, wobei die Biegefläche des Stahls auch von der Schneidefläche getrennt sein kann. *Op.*

Charles Pollak. Formirung von Sammlerelektroden [D. R.-P. Nr. 97821][1]. — Die Elektroden werden vor der in gewöhnlicher Weise vor sich gehenden Formirung behufs Abkürzung der letzteren mit einer dicken Oxydschicht auf elektrolytischem Wege versehen. Dies geschieht dadurch, dafs die Elektroden in elektrolytischen Zellen bei einer 2 Volt pro Zelle nicht überschreitenden Spannung vortheilhaft ohne Anwendung von Vorschaltwiderständen vorformirt werden, wodurch die Bildung von Superoxyd verhindert wird und vorwiegend niedere Oxydationsstufen entstehen. *Op.*

Fritz Dannert. Blei-Zinksammler [D. R.-P. Nr. 97243][2]. — Die Erregerflüssigkeit besteht aus einer Lösung von saurem borsaurem oder selen- oder molybdän- oder wolframsaurem Kalium oder Natrium und Zinksulfat, welcher, falls Klärung erforderlich ist, eine möglicht unschädliche Säure, wie Ameisensäure, zugesetzt wird. Bei der Ladung bilden sich festhaftende, häutige Kalium- oder Natrium-, Zink-, Bor- u. s. w. Verbindungen, welche einen unzeitigen Zinkangriff verhindern. *Op.*

Hans Jahn. Ueber galvanische Polarisation[3]. — Im Anschlufs an seine früheren Arbeiten über galvanische Polarisation bringt der Verfasser nunmehr eine ausführliche Abhandlung, welche nach einer experimentelle Einzelheiten bringenden Einleitung die Elektrolyse der Schwermetallsalze (Kupfersulfat, Zinksulfat, Cadmiumsulfat, Kupfernitrat, Blei- und Silbernitrat), ferner die Polarisation in verdünnten Lösungen von Sauerstoffsäuren und in verdünnten Lösungen von Alkalisalzen behandelt. *Bs.*

Heim. Eine einfache Methode zur Bestimmung der Polarisation[4]. — Schiebt man in einen parallelepipedischen Trog mit zwei unangreifbaren Elektroden eine dicht schliefsende Zwischenplatte, die ebenfalls unangreifbar ist, so wird diese auf der einen Seite Kathode, auf der anderen Anode und erfährt daher dieselbe Polarisation wie die beiden schon vorhandenen Elektroden, so dafs also die Gesammtpolarisation des Troges verdoppelt wird. Diese Anordnung, deren apparative Einzelheiten nicht ganz einfach sind, wird zur Messung der Gegenkraft benutzt. *Bs.*

---

[1] Patentbl. **19**, 479. — [2] Daselbst, S. 380. — [3] Zeitschr. physik. Chem. **26**, 385—429. — [4] Zeitschr. Elektrochem. **4**, 527—534.

Elsa Neumann. Polarisationscapacität umkehrbarer Elektroden[1]. — Verfasserin hat die Warburg'sche Theorie der Polarisationscapacität für langsame Wechselströme bestimmter Periode einer Prüfung unterzogen und sowohl an Quecksilber- wie an Silberelektroden quantitativ bestätigt gefunden. *Bs.*

A. Chassy. Einfluſs des Drucks auf die Initialcapacität der Polarisation[2]. — Der Verfasser findet die Polarisationscapacität unangreifbarer Elektroden unabhängig vom Druck und schlieſst daraus richtig, daſs dieselbe keineswegs durch *gasförmige* abgeschiedene Zersetzungsproducte bedingt ist. Sokolow's Beobachtungen über Wasserzersetzung bei 1 Volt werden richtig erklärt. *Bs.*

Ernst Salomon. Nachtrag zu meiner Arbeit: „Theorie des Reststromes, den man bei polarisirten Elektroden beobachtet"[3]. — In die Reststromtheorie des Verfassers[4] hatten sich rechnerische Fehler eingeschlichen, auf welche H. Jahn aufmerksam gemacht hat und die nunmehr berichtigt werden. Salomon glaubt aber seine frühere Formel gewissermaſsen als empirische Formel für den von ihm untersuchten Fall aufrecht erhalten zu können, da sie sich mit den Thatsachen gut im Einklang befindet, was man von der berichtigten Formel nicht behaupten kann. *Bs.*

Ludwig Glaser. Studien über die elektrolytische Zersetzung wässeriger Lösungen[5]. — An eine theoretische Einleitung über Wasserzersetzung und elektromotorische Kraft der Wasserstoff-Sauerstoffkette schlieſst sich als erster Theil der umfangreichen Arbeit die Behandlung der Bildung des Wassers in der Wasserstoff-Sauerstoffkette, wobei die Resultate Smale's[6] einer Prüfung unterzogen werden. Nach der Beschreibung der Versuchsanordnung wird über Capacitätsbestimmungen, Temperaturcoëfficient, Einfluſs der Concentration des Elektrolyten, über Versuche mit anderen Lösungsmitteln und über die Rolle des Wasserstoffsuperoxyds in der Gaskette berichtet. Capitel 2 beschäftigt sich mit der Zersetzung des Wassers, und wie im ersten Falle gezeigt werden konnte, daſs die Wasserbildung in der Gaskette reversibel verläuft im Einklange mit den Resultaten von Smale, so konnte hier nachgewiesen werden, daſs sich der Werth der Gaskette auch bei der Zersetzung des Wassers wiederfindet, die Zersetzung also der reciproke Vorgang der Bildung sein kann. In der Regel aber

[1] Zeitschr. Elektrochem. 5, 85—88. — [2] Compt. rend. 127, 1203—1205. — [3] Zeitschr. physik. Chem. 25, 365—371. — [4] JB. f. 1897, S. 291. — [5] Zeitschr. Elektrochem. 4, 355—359, 373—379, 397—402, 424—428. — [6] JB. f. 1894, S. 243.

ist dies nicht der Fall, sondern die Zersetzung des Wassers verläuft praktisch stets irreversibel bei einer erheblich höheren elektromotorischen Kraft. Der dritte Theil der Arbeit beschäftigt sich mit der Zersetzung der gelösten Stoffe, wobei zunächst gezeigt wird, dafs es stets so viel Zersetzungspunkte als Ionengattungen giebt; weiter werden dann die Zersetzungspunkte der Anionen und der Kationen einzeln behandelt. Als wichtiger experimenteller Kunstgriff, welcher eine saubere Scheidung der anodischen und kathodischen Verhältnisse gestattet, mufs die Verwendung von einer grofsen und einer kleinen Elektrode erwähnt werden, durch die es möglich ist, Zersetzungscurven zu erhalten, bei denen nur eine der beiden Elektroden polarisirt ist. *Bs.*

Emil Bose. Studien über Zersetzungsspannungen[1]). — Bose's Arbeit schliefst sich eng an die von Glaser an und beschäftigt sich besonders mit der Technik der Bestimmung von Zersetzungsspannungen. Um einige Mängel der gewöhnlichen Methode zur Bestimmung von Zersetzungspunkten zu vermeiden, hat Bose eine wesentlich andere Ausführungsart dieser Bestimmungen ausgearbeitet, indem er eine continuirliche Spannungssteigerung einführte, die sich als vortheilhaft bewährte und namentlich eine sehr genaue Aufnahme der Zersetzungscurven ermöglichte. Es zeigte sich ferner, dafs das Arbeiten mit möglichst kleinen Strömen die genauesten Resultate lieferte. Die Abscheidung fester Stoffe liefert sehr scharfe Zersetzungspunkte und die hier beobachteten Abweichungen der Curven von der theoretischen Form erklären sich durch Concentrationsverschiebungen, weshalb sie in gesättigten Lösungen bei Gegenwart der festen Phase fortfallen. Die Abscheidung löslicher Stoffe dagegen, namentlich die von Gasen, liefert unscharfe, abgerundete Zersetzungspunkte wegen der veränderlichen activen Masse des abgeschiedenen Productes. Kupfersalzlösungen zeigen zwei charakteristische kathodische Zersetzungspunkte, deren erster wahrscheinlich Cuproionen zuzuschreiben ist. Eine Sauerstoffelektrode wird in Mercurosalzlösungen stark depolarisirt. Silber gelangt aus salpetersaurer Lösung als einfach geladenes Ion Ag zur Abscheidung. Säuren zeigen im Allgemeinen soviel charakteristische Zersetzungspunkte, als Anionen derselben durch stufenweise Dissociation vorhanden sind. Säuren und Alkalien zeigen einen anodischen Zersetzungspunkt bei 1,1 Volt, welcher der Umkehrung der Gaskette entspricht. (Bestätigung der Versuche von Glaser.) *Bs.*

---

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 5, 153—177.

Elektrolyse.

D. Tommasi. Ueber das thermische Gleichgewicht bei der Elektrolyse [1]). — Wenn eine Substanz zwei gleichen und entgegengesetzten Einwirkungen unterliegt, so vollzieht sich diejenige mit der gröfsten Wärmeentwickelung, falls sie beginnen kann. Von zwei chemischen Reactionen wird diejenige sich vorzugsweise abspielen, welche am wenigsten Wärme erfordert. Das sind die beiden Sätze, welche der Verfasser aus seiner Arbeit folgert. *Bs.*

J. S. Townsend. Ueber elektrische Eigenschaften frisch entwickelter Gase [2]). — Der Verfasser hat nachgewiesen, dafs elektrolytisch entwickelte Gase Ladungen mit sich führen, welche nicht an mitgerissener Feuchtigkeit haften. Diese Ladungen vermögen nun Wasserdampf um sich zu condensiren und Wolken zu bilden. Die einschlägigen Erscheinungen werden in der vorliegenden Arbeit quantitativ zu erschliefsen gesucht. Es läfst sich aus den Resultaten schliefsen, dafs es sich bei diesen Elektricitätsträgern um gröfsere Molekularcomplexe handelt. *Bs.*

F. Winteler. Ueber den vermeintlichen activen Zustand der durch Elektrolyse dargestellten Gase [3]). — Der Verfasser illustrirt die bekannten Thatsachen, welche in Knallgasvoltametern durch nur theilweise eintauchende Elektroden bewirkt werden und gedenkt demnächst analytische Daten darüber zu veröffentlichen. *Bs.*

W. Spring. Ueber den Einflufs der Elektricität auf die Klärung trüber Flüssigkeiten [4]). — Wasser, das durch Kaolin oder andere Stoffe bleibend getrübt ist, wird schnell klar, wenn man auch nur ganz schwache Ströme hindurch schickt. Die Spannung, die hierfür nöthig ist, ist in nahezu reinem Wasser 10 bis 16 Volt, bei Gegenwart von einer Spur eines Salzes 2 Volt. Der Verfasser nimmt an, dafs immer, wenn zwei Stofftheile sich trennen, die Theile Ladung annehmen. Wird diese Ladung neutralisirt, was durch den Strom geschieht, so treten die Theile wieder zusammen und bilden gröfsere Flocken, die leicht ausfallen. Ebenso wirkt nach Bodländer [5]) innerer Kurzschlufs durch Zusatz eines Elektrolyten zur trüben Lösung auch ohne Anwendung des Stromes; ähnlich wirkt wahrscheinlich auch die ungleichmäfsige Erwärmung einer Flüssigkeitsmasse in Folge von Concentrationsströmen klärend. *Bdl.*

---

[1]) J. physic. Chem. 2, 229—232. — [2]) Phil. Mag. 45, 125—151. — [3]) Zeitschr. Elektrochem. 4, 342. — [4]) Belg. Acad. Bull. [3] 35, 780—784; Chemikerzeit. 22, 485. — [5]) JB. f. 1893, S. 241.

Alfred Coehn. Ueber Elektrostenolyse[1]. — Zum Studium der Elektricitätserregung bei der Berührung fester und flüssiger Körper eignet sich besonders das Phänomen der elektrischen Ueberführung in Capillaren. In solchen capillaren Räumen wird nun bei der Ueberführung von Metallsalzlösungen bisweilen Metallausscheidung beobachtet und die Bedingungen dieser Elektrolyse in Capillaren sind es, welche Coehn hier untersucht. Zur Ausscheidung unsichtbar kleiner Metalltheilchen, etwa einzelner Metallatome, ist wegen der elektrostatischen Doppelschicht zwischen Glas und Flüssigkeit bei der Ueberführung stets Gelegenheit gegeben. Für das Auftreten einer eigentlichen Elektrostenolyse, für welche das Weiterwachsen solcher Metallkeime zu sichtbaren Metallflitterchen charakteristisch ist, ist noch als wesentliche Bedingung erforderlich, dafs die kathodische Abscheidung weiteren Metalls an einem solchen Keime gröfser ist als die Auflösung am anodischen Ende. Die Bedingungen hierfür sind bei Edelmetallen, bei anodischer Bildung von Superoxyden und bei Oxydulsalzen, deren Metall anodisch als Oxydsalz sich löst, gegeben. *Bs.*

Arthur Binz. Zur elektrolytischen Indigoküpe[2]. — Nach den Versuchen von Goppelsroeder besteht bei der Reduction des Indigblaus ein auffallender Gegensatz zwischen der Wirkungsweise des elektrolytischen Wasserstoffs und der Art, in welcher die in der Praxis gebräuchlichen Substanzen, z. B. der Zinkstaub, zur Geltung kommen. Letzterer vermag mit Natronlauge leicht und fast quantitativ Indigo zu Indigweifs zu reduciren, während auf elektrochemischem Wege bei gewöhnlicher Temperatur die Umwandlung nur sehr unvollkommen, in der Siedehitze dagegen leicht stattfindet; bei zu langer Einwirkung des elektrolytischen Wasserstoffs in der Kälte oder in der Wärme wird das Indigweifs noch weiter zersetzt und zerstört. Da Verfasser gefunden hat, dafs Natronlauge von so geringer Concentration, dafs sie auf Zinkstaub in der Kälte fast gar nicht einwirkt und bei tagelangem Stehen nur wenige Cubikcentimeter Wasserstoff entwickelt, doch erhebliche Mengen Indigo reduciren kann, so vermuthet er, dafs die Reduction zu Indigweifs durch die directe Einwirkung des Zinks sich vollzieht, ohne dafs dabei der Wasserstoff eine wesentliche Rolle spielt. Diese Vermuthung wird durch folgenden Versuch bestätigt. In zwei mit Natronlauge gefüllte und durch einen Heber mit einander communicirende Bechergläser taucht eine Zinkanode und eine Platinkathode. Die

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 25, 651—656. — [2]) Zeitschr. Elektrochem. 5, 5—9.

Elektroden sind nicht kurz geschlossen, sondern in den Stromkreis einer Accumulatorenbatterie eingeschaltet, so daſs sich in das System ein Strom von meſsbarer Stärke schicken läſst. Obwohl bei dieser Versuchsanordnung an dem Zink keine Spur von Wasserstoffentwickelung stattfinden kann, ist doch eine deutliche Küpenbildung zu beobachten. Um den Einfluſs der Concentration der Natronlauge bei der Küpenbildung zu beobachten, wurden fünf Paare von Bechergläsern mit Zinkanoden und Platinkathoden in den Stromkreis hinter einander geschaltet. Es zeigt sich, daſs bei zu geringer Concentration ($^1/_{10}$-Normal) eine Küpenbildung nicht stattfindet anscheinend deswegen, weil die Anode sich mit einer unlöslichen Schicht von Hydroxyd überzieht. In concentrirteren Laugen tritt die Küpenbildung auf, doch bleibt dann das Indigweiſsnatrium schwebend in der Nähe der Zinkplatte, und übernimmt mit dem Alkali dann die Stromleitung, worauf die Küpe unter Rückbildung von Indigblau zerstört wird. — Für praktische Zwecke muſs man bei der kathodischen Küpe bleiben, wobei man durch Anwendung eines Diaphragmas die Zerstörung der Küpe durch Stromleitung vermeiden kann. Anstatt aber an der Kathode Wasserstoff auszuscheiden, scheint es nach den angestellten Versuchen zweckmäſsiger, Zink am negativen Pole abzuscheiden. Da die Lösung alkalisch sein muſs, ist für diesen Fall Zinkoxydnatrium der geeignete Elektrolyt. *Op.*

Arthur Binz. Ueber Küpenbildung durch galvanisch abgeschiedenes Zink[1]). — Bei der gewöhnlichen Zinkstaubküpe liegt der Indigo mit dem Zink am Boden des Gefäſses, ohne im Geringsten aufgewirbelt zu werden. Gasblasen werden erst nach erfolgter Umsetzung sichtbar. Bei der Küpe nach Goppelsroeder aber treiben bei Benutzung einer plattenförmigen Elektrode, welche am Boden eines Glasgefäſses ruht, nach Stromschluſs die Wasserstoffblasen die Substanz in die Höhe, so daſs sie mit dem Wasserstoff an der Kathode überhaupt nicht in Berührung kommt. Hierin sieht Verfasser eine weitere Stütze für seine Annahme, daſs in der Zinkstaubküpe das Zink und nicht der aus Zink und Alkali entwickelte Wasserstoff das wirksame Agens ist. Auch als an Stelle der plattenförmigen Elektrode ein Kupferdrahtnetz — um das Kathodenmaterial im ganzen Gefäſsraum gleichmäſsig zu vertheilen — angewandt wurde, war in der Zinkoxydnatriumlösung vom Zink 15 Mal so viel Indigblau reducirt, wie die durch den gleichen Strom abgeschiedene, also äquivalente Menge Wasserstoff.

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 5, 103—108.

Wie weitere Versuche ergeben, findet durch die elektrolytische Abscheidung von Zink aus alkalischer Lösung eine vollkommene Reduction des Indigblaus statt. Die Reaction erfolgt in der Kälte, während Wasserstoff ohne Wärmezufuhr so gut wie gar nicht einwirkt. Die elektrolytische Zinkoxydnatriumküpe unterscheidet sich von der Zinkstaubküpe theoretisch dadurch, dafs in letzterer zwei Reactionen neben einander her laufen: erstens die Einwirkung des Zinks auf das Indigotin, zweitens die durch das Alkali begünstigte Wasserzersetzung durch den Zinkstaub. In der elektrolytischen Zinkoxydnatriumküpe findet nur die erstere Reaction statt. Verfasser zieht hieraus den Schlufs, dafs die Reduction des Indigblaus nicht auf directer Wasserstoffanlagerung beruht. Wie man sich die Einwirkung des Zinks zu denken hat, kann Verfasser nicht erklären. *Op.*

Aug. Schöller. Zur Theorie der Bildung von Amalgamen der Alkalimetalle [1]). — Schöller studirte die Abhängigkeit der Maximalconcentration eines elektrolytisch hergestellten Natrium- oder Baryumamalgams von der elektrolysirenden Spannung und fand dieselbe im Einklang mit den Forderungen der osmotischen Theorie der Amalgamelektroden. Es ergiebt sich daraus auch für Baryum, dafs dieses *ein*atomig in Quecksilber gelöst ist, was für Natrium schon bekannt war. *Bs.*

Bredig. Einige Anwendungen des elektrischen Lichtbogens [2]). — Da bei den Versuchen mit Hertz'schen Wellen, wenn der Oscillatorfunke durch Petroleum durchschlägt, reichliche Mengen schwerer Kohlenwasserstoffe entstehen, versuchte Verfasser in ähnlicher Weise Acetylen darzustellen, weil in der Hitze meist endotherme Stoffe entstehen. Er erzeugte in Petroleum einen Kohlenlichtbogen und es gelang in der That, hellleuchtende Gase herzustellen, welche 30 Proc. schwere Kohlenwasserstoffe und 6- bis 8proc. Acetylen enthielten. — Verfasser demonstrirt in diesem Vortrage noch folgende Erscheinung: Bildet man mit Metalldrähten unter reinem Wasser einen elektrischen Lichtbogen, so zerstäuben Drähte aus Zink, Blei, Silber, Platin und Gold zu einer äufserst feinen Suspension dieser Metalle in Wasser, so dafs tiefdunkle Flüssigkeiten entstehen. Die Zerstäubung beruht darauf, dafs die Metalldämpfe des Lichtbogens in dem umgebenden kalten Wasser sofort als Nebel verdichtet werden, und durch die sofortige Erstarrung vor dem Zusammenfliefsen bewahrt bleiben. *Op.*

G. Bredig und F. Haber. Ueber Zerstäubung von Metall-

---

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 5, 259—261. — [2]) Daselbst 4, 514—515.

kathoden bei der Elektrolyse mit Gleichstrom [1]). — Bleikathoden verstäuben bei hohen Stromdichten in stark verdünnten Mineralsäuren. Die Verstäubung tritt um so leichter ein, je verdünnter die Säure und je höher die benutzte Spannung ist. Sie hält um so länger an, je energischer sie anfangs war. Leichter als in saurer erfolgt die Verstäubung in alkalischer Lösung. Die Concentration der Lauge ist ohne Einfluſs auf die Verstäubung. Sie geht continuirlich vor sich, ohne nach einiger Zeit aufzuhören und erfordert keine frisch geschnittene oder sonst blank gemachte Bleifläche, die in saurer Lösung nöthig ist. Der entstehende Bleistaub ist so fein vertheilt, daſs er leicht chemisch verändert wird. In Kaliumcarbonat wird bei Zuführung von Luft und Kohlensäure direct Bleiweiſs als Zerstäubungsproduct erhalten. Die Verstäubung in saurer wie in alkalischer Lösung wird durch Zusatz von Bichromat verhindert. Es liegt hier keine Depolarisationswirkung vor, sondern wahrscheinlich wird auf dem Blei Chrom oder Chromoxyd abgeschieden werden, welche die Verstäubungsfähigkeit aufhebt. Ein kräftiger Funkenstrom zwischen Kathode und Anode oder ein mechanisches Abkratzen stellt das Zerstäubungsvermögen wieder her. Kathoden von Quecksilber, Zinn, Rose'schem Metall, Wismuth, Thallium, Arsen und Antimon zeigen in alkalischer Lösung ebenfalls die Verstäubung. Sie bleibt aus bei Cadmium, Zink, Kupfer, Silber, Aluminium, Platin und Palladium. Die Zerstäubung in sehr verdünnten sauren Lösungen zeigen nur noch Kathoden aus Wismuth und Rose'schem Metall. Als wahrscheinliche Ursache der Verstäubungserscheinungen sind Bildung einer Legirung (feste Lösung, Occlusion) zwischen Alkalimetall resp. Wasserstoff mit dem Kathodenmaterial und nachfolgende Zersetzung dieser Legirung durch Wasser als Zwischenphasen des Vorganges zu betrachten. Die Zerstäubungsvorgänge in verdünnten Säuren sind zu unterscheiden von den bis jetzt unaufgeklärten Auflockerungserscheinungen, welche Platin-, Palladium- und Bleikathoden zeigen können. *Op.*

Otto Lohse. Vorrichtung zum Schalten der Elemente bei elektrochemisch-analytischen Einrichtungen [2]). — Verfasser beschreibt eine Vorrichtung, die gestattet, sechs Cupronelemente, wie sie im Greifswalder Universitätslaboratorium als Stromquelle dienen, neben einander, in Gruppen oder hinter einander schalten zu können, ohne dieselben von ihrem Platze bringen zu müssen. Drei Schienen liegen parallel neben einander. Die innere durch-

[1]) Ber. 31, 2741—2752. — [2]) Chemikerzeit. 22, 158—159.

brochene Schiene besteht aus einzelnen Metallklötzchen, deren Anzahl doppelt so grofs ist als die Zahl der vorhandenen Elemente. Zu jedem Klötzchen führt von einer seitlich am Unterlagekasten angebrachten Klemmschraube her die Verbindung mit einem Elementpole. Die äufseren Schienen dienen der Weiterleitung des Stromes zur elektrolytischen Anlage. Die Einschaltung des Stromes geschieht durch Stöpsel, von denen doppelt so viel als Elemente vorhanden sein müssen. Aussparungen für die Stöpsel sind vorhanden erstens zwischen der äufseren negativen Schiene und den negativen Metallklötzchen, sowie zwischen der positiven Schiene und den positiven Metallklötzchen und weiter an der mittleren Schiene zwischen je zwei entgegengesetzten Polen der einzelnen Elemente. *Op.*

George J. Hough. Ein neuer Elektrolysirapparat[1]. — Diesen Apparat hat Verfasser construirt, um gleichzeitig eine Reihe von Kupferanalysen neben einander ausführen zu können. Er ist dadurch gekennzeichnet, dafs die gleichnamigen Pole in zwei über einander liegenden Reihen angeordnet sind. *Op.*

George Bell und Sohn. Apparat zur Elektrolyse von Salzlösungen. [D. R.-P. Nr. 95764[2].] — Der Apparat besteht aus drei über einander angeordneten Kammern, einer unteren (Anoden-), einer mittleren (Kathoden-) und einer oberen Kammer, von welchen die letztere mittelst durch die mittlere (Kathoden-) Kammer hindurch geführter Rohre mit der untersten (Anoden-) Kammer derartig in Verbindung steht, dafs die zu zersetzende Salzlösung der Anodenkammer der Löseflüssigkeit in der Kathodenkammer das Gleichgewicht zu halten vermag. Diese Einrichtung ist namentlich dann von Vortheil, wenn die die Kathoden von der Anodenkammer trennende Scheidewand auch zum Tragen von als Kathode dienendem Quecksilber bestimmt ist; die Scheidewand kann dann aus schwachem Material, z. B. aus Asbestgewebe, bestehen. Die drei Kammern werden zweckmäfsig wiederholt über einander angeordnet und je zwei über einander liegende Kathodenkammern in der Weise durch ein Rohr mit einander verbunden, dafs letzteres die der oberen Kathodenkammer zugeführte Flüssigkeit, sobald diese eine gewisse Höhe überschreitet, an die untere Kathodenkammer abgiebt, um so eine möglichst angereicherte Lauge aus der untersten sämmtlicher Kathodenkammern zu erzielen. *Op.*

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 20, 268—271. — [2]) Patentbl. 19, 205.

Richard Lorenz. Elektrodenhalter[1]). — Wegen des hohen Preises, den die in der quantitativen Elektroanalyse benutzten Stative besitzen, hat Verfasser einen billigen Elektrodenhalter ersonnen. Derselbe besteht aus zwei von einander isolirten Cylinderhälften, die durch eine isolirt geführte Schraube fest mit einander verbunden sind. Jede Cylinderhälfte besitzt zwei Bohrungen; die eine durch den ganzen Cylinder hindurch geführte mit etwas weiterem Loche dient zur Aufnahme des Stiftes, an welchem die Elektrode befestigt ist, die andere verrichtet den Dienst einer Klemmschraube zur Stromzuführung, sowie eventuell zur gleichzeitigen Anbringung der Zweigleitung für das Voltmeter. Beim Gebrauche spannt man den Elektrodenhalter in die Klammer eines gewöhnlichen chemischen Stativs. Die Bezugsquelle ist: Mechaniker A. Jöge, Zürich. Der Preis beträgt 3,50 fr. *Op.*

Hugh Marshall. Ein verbessertes Elektrolysirstativ[2]). — Bei den bis jetzt üblichen elektrolytischen Stativen ist die Zuführung insofern unbequem, als die Drähte direct an den Haltern angeschlossen werden. Die Drähte sind bei beschränktem Raum sehr hinderlich und veranlassen oft ein Umwerfen des Stativs. Bei dem Stativ des Verfassers ist dies dadurch vermieden, dafs die Drähte unten an der Basis aus isolirendem Material angeschlossen werden. Das Stativ besteht aus einer massiven Stange und darüber einem Rohr, beide aus leitendem Material, jedoch von einander isolirt. Die massive Stange ragt aus dem Rohre ein Stück heraus, so dafs die an Stange und Rohr befestigten Elektrodenhalter direct den Strom zuführen. *Op.*

Isidor Bernfeld. Studien über Schwefelmetallelektroden[3]). — Der Verfasser hat das Verhalten von Schwefelerzen einem eingehenden Studium unterzogen, das qualitative und quantitative Untersuchungen, elektrometrische Messungen an Schwefelmetallelektroden und Löslichkeitsbestimmungen von Schwefelsilber, Schwefelblei und Schwefelwismuth umfafst. Für die ganze Gruppe der Schwefelmetalle sind folgende Erscheinungen charakteristisch:

1. Das Schwefelmetall ist *Anode*: a) in *saurer* Lösung. Das Metall geht in Lösung, Schwefel bleibt zurück oder wird bei höheren Stromdichten zu Schwefelsäure oxydirt; b) in *alkalischer* Lösung: das Metall geht in Hydroxyd über, der Schwefel wird durch alle Stufen bis zur Schwefelsäure oxydirt.

---

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 4, 359. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 17, 227—228. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. 25, 46—73.

2. Das Schwefelmetall ist *Kathode*: a) in *saurer* Lösung; es entsteht Schwefelwasserstoff, das Metall bleibt zurück, doch tritt meist Zerbröckeln der Erze ein; b) in *alkalischer* Lösung: Schwefel geht als Ion in Lösung, bildet Schwefelalkali. Metall bleibt als Schlamm zurück. *Bs.*

E. Wilson. Aluminium als Elektrode in Zellen für Gleichstrom und Wechselstrom [1]). — Die Arbeit bringt zunächst eine Literaturzusammenstellung über Aluminiumelektroden und behandelt dann zunächst das Verhalten von Aluminium gegen Gleichstrom und in einem zweiten Abschnitt gegen Wechselstrom, und zwar in Zellen mit einer Aluminium- und einer Kohleelektrode (Verwandlung von Wechselstrom in pulsirenden Gleichstrom) und in Zellen mit zwei Aluminiumelektroden in Alaunlösung. *Bs.*

Carl Kellner. Doppelpolige Elektroden. [D. R.-P. Nr. 99 880 [2]).] — Die doppelpoligen Elektroden bestehen aus Drähten, Streifen oder Bändern aus Platin, welche eine undurchlässige Wand oder Platte aus nichtleitendem Stoffe so durchdringen, dafs ihre Spitzen oder Kanten frei vorstehen. Bei der Verwendung der neuartigen Elektroden stehen also keine leitenden Flächen, sondern leitende Spitzen oder Kanten einander gegenüber, so dafs erstens eine Spitzenwirkung für die Stromleitung eintritt, wodurch mit einer hohen Stromdichte gearbeitet werden kann, zweitens die sich entwickelnden Gase abgelenkt und drittens die schädlichen Reductionswirkungen und andere Nebenreactionen auf ein Minimum herabgedrückt werden. Ebenso werden die Uebelstände dünner, in oder zwischen Rahmen gespannter Platinfolien beseitigt, welch letztere erfahrungsgemäfs an einzelnen Stellen reifsen, wodurch in Folge des Aneinanderliegens der an den Rifsstellen gebildeten Lappen zwischen den benachbarten Elektroden schädliche Kurzschlüsse hervorgerufen werden. *Op.*

Josef Rieder. Verfahren zum Nachbilden von Reliefs und ähnlichen Formen auf elektrolytischem Wege. [D. R.-P. Nr. 95 081 [3]).] — Das Metall, in welches unter Zuhülfenahme des elektrischen Stromes ein Relief oder dergleichen eingeätzt werden soll, ist mit der positiven Stromleitung verbunden, bildet somit die Anode, während die in den Elektrolyten eingetauchte Kathode aus beliebigem Metall bestehen kann. Das Metallstück ruht auf einem

[1]) Lond. R. Soc. Proc. **63**, 329—347. — [2]) Patentbl. **19**, 846. — [3]) Daselbst, S. 113.

porösen Blocke, in dessen Oberseite das Negativ des Reliefs eingeschnitten, eingepreſst oder dergleichen ist. Derselbe kann beispielsweise aus Gyps oder Thon bestehen. Mit seinem unteren Ende taucht der poröse Block in den Elektrolyten ein, mit dem er sich vollständig durchtränkt. Wird der elektrische Stromkreis geschlossen, so findet an dem Metallstück immer nur da eine Auflösung von Metall statt, wo es den mit dem Elektrolyten durchfeuchteten Körper berührt. Es wird somit nach und nach in dem Metall eine genaue Wiedergabe des in dem Blocke eingeprägten Reliefs erzeugt werden. *Op.*

F. Winteler. Einiges über Metallniederschläge [1]). — Der Verfasser beschreibt theils nach älteren Autoren, theils nach eigenen Versuchen eine Reihe von Erscheinungen an galvanischen Metallniederschlägen, welche gröſstentheils mit der Gasabsorption in Zusammenhang stehen und namentlich von occludirtem Wasserstoff herrühren. Es werden die Erscheinungen an Palladium-, Platin-, Eisen-, Nickel- und Kupferelektroden behandelt. *Bs.*

Louis Emile Dessolle. Verfahren zur Vorbereitung von Kathoden zur unmittelbaren Herstellung polirter Metallblätter oder anderer Gegenstände auf elektrolytischem Wege. [D. R.-P. Nr. 98463 [2]).] — Die Kathoden werden, um den elektrolytischen Metallniederschlag leicht abheben zu können, mit einem in dem elektrolytischen Bade nicht löslichen Ueberzuge von Platin, Gold oder Nickel versehen. Dieser Ueberzug wird sodann durch Einhängen als Kathode in ein saures oder alkalisches Bad mit Wasserstoff gesättigt und schlieſslich polirt. *Op.*

A. Krüger. Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung biegsamer elastischer Körper auf elektrolytischem Wege. [D. R.-P. Nr. 95761 [3]).] — Um auf elektrolytischem Wege hergestellten Körpern aus Metall, wie z. B. Röhren, eine gröſsere Biegsamkeit bei gleich groſser Festigkeit zu verleihen, werden in mehrfach wiederholter Wechsellage elektrolytisch niedergeschlagene Metallschichten und Zwischenschichten derart auf einander gebracht, daſs die Zwischenschichten, die z. B. aus Graphit bestehen können, die Metallschichten vollständig oder nur stellenweise von einander trennen. — Sollen die Körper neben Festigkeit eine groſse Elasticität besitzen, so werden zwischen die einzelnen Metallschichten Drähte, Bänder und dergleichen eingelegt, was in der Weise geschieht, daſs um die erste elektrolytisch niedergeschlagene Metall-

---

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 4, 338—341. — [2]) Patentbl. 19, 665. — [3]) Daselbst, S. 243.

schicht die Bänder oder Drähte gewickelt werden, worauf von neuem Metall niedergeschlagen wird. Während des elektrolytischen Processes kann der Metallniederschlag in bekannter Weise auf mechanischem Wege verdichtet werden. *Op.*

A. Krüger. Vorrichtung zum Dichten und Glätten der Oberfläche von auf elektrolytischem Wege erzeugten Körpern. [D. R.-P. Nr. 98202[1]).] — Gegen den elektrolytischen Niederschlag, der während der Dauer seiner Herstellung mit der Kathode im elektrolytischen Bade rotirt, wird eine grofse Anzahl von Kugeln oder sonstigen geeigneten Rotationskörpern (z. B. Walzen) geprefst. Dieselben sind in einem geeigneten Behälter enthalten und passen sich der jeweilig behandelten Oberfläche sofort an. *Op.*

G. Langbein u. Co. Vorrichtung zur Massengalvanisirung sperriger Gegenstände. [D. R.-P. Nr. 97944[2]).] — Die Gegenstände werden in einem oben offenen, um die darin angeordnete Anode schaukelartig schwingenden Behälter, der mit der negativen Stromleitung verbunden ist, galvanisirt. *Op.*

H. Moissan. Construction des elektrischen Ofens[3]). — Verfasser ist es gelungen, mit diesem in zahlreichen Arbeiten bereits beschriebenen Ofen aus gebranntem Kalk fast alle Carbide darzustellen. Er beschreibt das Verhalten derselben und theilt sie ein in solche, die vom Wasser angegriffen und solche, die nicht angegriffen werden. Von den ersteren liefern einige (wie Lithium- und Calciumcarbid) mit Wasser nur Acetylen, andere ($C_3 Al_4$) Methan, wieder andere (C_2Ce, C_2La, C_2Jt) Gemische von Acetylen und Methan. Urancarbid giebt mit Wasser aufser einem gasförmigen Gemische von Wasserstoff, Methan und Aethylen noch sehr viele flüssige und feste Kohlenwasserstoffe. Moissan weist darauf hin, dafs die Entstehung mancher Lagerstätten von Petroleum und Asphalt darauf zurückgeführt werden kann, dafs im Erdinnern enthaltene Carbide durch Wasser zersetzt werden. Die durch Wasser nicht zersetzbaren Carbide (CMo_2, CW_2, CCr_4, C_2Cr_2, CSi, CTi, CVa und CZr_2) sind meist gut krystallisirt und so hart, dafs sie den Diamant ritzen. Weiter berichtet Verfasser noch von der Darstellung des Diamanten und von reinem Titan. *Op.*

Gin und Leleux. Beitrag zum Studium der elektrischen Oefen[4]). — Um die Natur des Widerstandes des elektrischen Lichtbogens aufzuklären, haben Verfasser denselben in ver-

---

[1]) Patentbl. 19, 645. — [2]) Daselbst. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1898, S. 245—246. — [4]) Compt. rend. 126, 236—238.

schiedenen Medien gemessen. Sie kommen zu folgenden Resultaten: Der charakteristische Spannungsabfall rührt von dem Widerstande der gasförmigen Masse her, die sich zwischen den Elektroden befindet und stammt von der Verdampfung der Elektroden oder der Substanzen, die der Einwirkung des Lichtbogens ausgesetzt sind. Die Temperatur des Lichtbogens wächst mit dem Quadrat der Stromdichte und mit dem Verhältnifs des Widerstandes zur specifischen Wärme. Die beiden letzten Gröfsen sind selbst von der Temperatur abhängig. Verfasser beschreiben dann das Verhalten des Lichtbogens in einem Gemische von Kohle und Kalk, wie es zur Bereitung von Calciumcarbid dient und das Aussehen der Elektroden nach dem Erkalten, die dann zum Theil in Graphit verwandelt, zum Theil mit Calciumcarbid bedeckt sind. *Op.*

Borchers. Mittheilung über einen Versuchsofen für sämmtliche elektrische Erhitzungsarten[1]). — Der Ofen hat cylindrische Form und steht auf einem eisernen Stativ. Der Schmelzraum befindet sich innerhalb eines Eisenblechkastens mit einer durchbohrten Bodenplatte aus Chamotte, in welche die untere Elektrode eingeführt wird. Auf der Bodenplatte steht ein kupferner Kühlkasten, so dafs hier wie an den Wänden des Ofens ein Theil der Beschickung im festen Zustande haften bleibt. Durch den Deckel wird die obere Elektrode eingeführt. Zum Anheizen erzeugt man zunächst einen Lichtbogen und taucht dann die obere Elektrode in die Schmelze ein, oder man stellt zwischen die Elektroden zunächst einen dünneren Kohlestab, mit Hülfe dessen man die Erhitzung einleitet. Für letzteren Fall kann man auch vom Kühlmantel absehen. Auch für Lichtbogenerhitzung kann man einen Kühlmantel entbehren und denselben durch passende Formsteine ersetzen. Die Elektroden werden dann durch Bohrungen in der Umhüllung des Ofens, die verschlossen werden können, eingeführt, während die Bohrung des Deckels mit einer Glimmerplatte verschlossen wird und zur Beobachtung des Vorganges im Ofen dient. Zur Einführung der Beschickung ist eine besondere Bohrung mit Kohlerohr angebracht. Die Elektroden sind unabhängig vom Ofen an Stativen befestigt, die eine leichte Auswechselung der Elektroden gestatten und durch Einlageringe für jede Stärke derselben passend gemacht werden können. Die untere Elektrode besteht aus einem Metall- oder Kohleblock, der mittelst eines Gewindes in den kühlbaren Halter eingeschraubt und mittelst beweglicher

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 4, 523—524.

Füfse gehoben und gesenkt werden kann. Der Ofen wird von der deutschen Gold- und Silberscheideanstalt in Frankfurt a. M. hergestellt. *B.*

Nevil Monroe Hopkins. Elektrische Oefen für den 110 Volt-Strom [1]). — Um den Strom einer elektrischen Lichtleitung von 55 oder 110 Volt direct für einen elektrischen Ofen für Laboratoriumsarbeiten benutzen zu können, ohne dafs der Strom 12 Amp. übersteigt, bringt Verfasser zwei Reihen von je drei Kohlen neben einander an und erhält so drei Lichtbogen, die in einem eng begrenzten Raume wirken können. Der Widerstand liegt dann in den einzelnen Kohlestäben und es ist nur zur genaueren Regulirung ein Rheostat erforderlich. In einigen Skizzen sind die Schaltungen für eine Dreikohlenanordnung für einen elektrischen Ofen und für Schmelzversuche in Tiegeln angegeben. *B.*

F. J. Bergmann. Elektrische Ofenanlage. [D. R.-P. Nr. 97579 [2]).] — Um eine Ersparnifs an elektrischer Kraft für die Vorwärmung elektrischer Schmelzöfen zu erzielen, sind mehrere derartig über einander angeordnet, dafs das Schmelzproduct des obersten Ofens durch die tiefer liegenden Oefen hindurch fliefst und diese vorwärmt. *Op.*

Charles Bertolus. Verfahren zur elektrischen Schmelzung. [D. R.-P. Nr. 99578 [3]).] — Ein Mehrphasenstrom wird mit einer seiner Phasenzahl entsprechenden Anzahl von Elektroden verbunden, und die Lichtbogen werden entweder direct oder durch das zu behandelnde Material von einer Elektrode nach der anderen geführt, oder aber der Lichtbogen jeder Elektrode wird durch die zu behandelnde Masse zu einer gemeinsamen Rückleitung geführt. *Op.*

James D. Darling und Charles Leland Harrison. Diaphragma für elektrolytische Apparate. [D. R.-P. Nr. 97166 [4]).] — Um für schmelzflüssige Elektrolyse Diaphragmen zu erhalten, die weder von dem Elektrolyten, noch von seinen Zersetzungsproducten merklich angegriffen werden, werden die hierzu zu verwendenden Materialien (Magnesia, Calciumoxyd, Baryumoxyd oder ein Gemenge derselben) im elektrischen Ofen geschmolzen, die glasartigen Oxyde, die fast völlig unangreifbar geworden sind, werden zerkleinert und als Füllung für Diaphragmenbehälter benutzt. Eine besonders zweckmäfsige Anordnung besteht darin, dafs der Zwischenraum zwischen zwei durchlochten, in einander gehängten

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 20, 769—773. — [2]) Patentbl. 19, 506. — [3]) Daselbst, S. 896. — [4]) Daselbst, S. 482.

Eisenblechbehältern mit vollem Boden mit den gekörnten Oxyden ausgefüllt werden. *Op.*

Georg Hanekop. Schmelzgefäſs zur Elektrolyse geschmolzener Salze. [D. R.-P. Nr. 98766[1]).] — Zwischen Anoden und Kathoden sind Scheidewände mit Hohlraum für eine Kühlflüssigkeit angeordnet. Die Scheidewände erstrecken sich quer durch das Schmelzgefäſs, stehen mit den sich gegenüber liegenden Wandungen derselben in Verbindung und reichen nicht ganz bis zum Boden. *Op.*

Löslichkeit.

Victor Rothmund. Die gegenseitige Löslichkeit von Flüssigkeiten und der kritische Lösungspunkt[2]). — Beim Zusammenbringen zweier nicht in jedem Verhältniſs mischbaren Flüssigkeiten bilden sich zwei flüssige Schichten, deren Zusammensetzung von der Temperatur abhängt und sich *meist* — wie Alexejew gezeigt hat — *bei Temperatursteigerung*[3]) so ändert, daſs bei bestimmter Temperatur — dem kritischen Lösungspunkt — beide Schichten identisch werden; bei höheren Temperaturen sind dann die Flüssigkeiten vollständig mischbar. Der kritische Lösungspunkt spielt in vieler Beziehung für Lösungen dieselbe Rolle wie für eine Flüssigkeit die kritische Temperatur. — Zur Bestimmung der gegenseitigen Löslichkeit und des kritischen Lösungspunktes zweier Flüssigkeiten wurden abgewogene Mengen derselben in zugeschmolzenen Röhren erhitzt, bis Homogenität eintrat und sodann wurde beim Abkühlen das erste Auftreten einer Trübung — Schichtbildung — beobachtet. Vielfach trat kurze Zeit vor der Schichtbildung eine bisher noch nicht zu erklärende bläuliche Opalescenz der Flüssigkeit auf. — Der Einfluſs des Druckes auf den kritischen Lösungspunkt kann, wie theoretische Untersuchungen zeigen, ziemlich beträchtlich werden; er durfte jedoch hier vernachlässigt werden, weil nur mäſsige Druckgröſsen in Betracht kamen. In der folgenden Tabelle sind die untersuchten Flüssigkeitspaare nebst den ihnen zukommenden kritischen Lösungspunkten (t) und den kritischen Concentrationen c (Gewichtsprocente der zuerst genannten Flüssigkeit bei t^0) zusammengestellt.

---

[1]) Patentbl. **19**, 782. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. **26**, 433—492. — [3]) Bisweilen bei Temperaturerniedrigung.

Flüssigkeitspaar	t	c
1. Phenol und Wasser	68,4	36,1
2. Propionitril und Wasser	113,1	48,3
3. Furfurol und Wasser	122,7	51,0
4. Acetylaceton und Wasser	87,7	56,5
5. Isobuttersäure und Wasser	24,7	36,3
6. Hexan und Methylalkohol	42,6	68,9
7. Schwefelkohlenstoff und Methylalkohol	40,5	80,5
8. Resorcin und Benzol	109,3	42,4
9. Methyläthylketon und Wasser	151,8	44,2
10. Anilin und Wasser (Alexejew)	165	48,2
11. Triäthylamin und Wasser	18°	—
12. β-Collidin und Wasser	6°	—

Bei den ersten zehn Flüssigkeitspaaren tritt ein *oberer* kritischer Lösungspunkt auf, d. h. unterhalb der in der Tabelle angegebenen Temperatur tritt Schichtbildung, oberhalb derselben aber völlige Mischbarkeit auf. Bei 11 und 12 liegen die Verhältnisse gerade umgekehrt, und t ist ein *unterer* kritischer Lösungspunkt. Bei *Diäthylketon* und *Wasser* wurde der sehr wahrscheinliche obere kritische Lösungspunkt nicht erreicht. Die Löslichkeitscurve zeigt meist die Form einer Parabel, doch tritt bisweilen im oberen Ast ein Maximum, im unteren ein Minimum der Löslichkeit auf, woraus vielleicht zu folgern ist, dafs auch an der dem Pol der Curve entgegengesetzten Seite sich die Aeste wieder vereinigen, so dafs eine geschlossene Löslichkeitscurve entsteht. Jedenfalls ergiebt die Theorie, dafs die beiden Aeste im kritischen Lösungspunkt *continuirlich* in einander übergehen. Die thermodynamische Behandlung der Löslichkeitscurven zeigt die grofse Analogie des kritischen Lösungspunktes mit der kritischen Temperatur. Es ergiebt sich aus diesen Betrachtungen der Satz: Nimmt der *osmotische Druck* oder der Partialdruck der einen Flüssigkeit irgendwo mit ihrer Concentration ab, so tritt eine Trennung in zwei Schichten ein; nehmen dagegen diese beiden Gröfsen immer mit der Concentration zu, so bleibt die Lösung stets homogen. — Das für die Dichten von Flüssigkeiten und ihren gesättigten Dämpfen in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur geltende „*Gesetz des geraden Durchmessers*“: „Verbindet man die Mittelpunkte der zwischen den beiden Curvenästen gelegenen Stücke der Ordinaten, so erhält man eine Gerade“, zeigt sich auch bei allen Löslichkeitscurven mit *oberer* kritischer Lösungstemperatur

erfüllt. Hierdurch ist ein Zusammenhang zwischen den Concentrationen der oberen und der unteren Schicht gegeben, so dafs man die Zusammensetzung der einen aus der der anderen berechnen kann. Das „*Gesetz der übereinstimmenden Zustände*" kann im Allgemeinen auf Lösungen nicht Anwendung finden, so dafs hier die Analogie mit den kritischen Erscheinungen bei Flüssigkeiten versagt. — Um über die Beziehungen der Löslichkeit im festen und flüssigen Zustande Aufklärung zu erhalten, untersuchte der Verfasser noch die Löslichkeit des festen und des flüssigen Resorcins in Benzol. Die Löslichkeitscurve des festen Körpers schneidet die des flüssigen, und es ist ein Schmelzen des ersteren unter dem Lösungsmittel möglich. Schneiden sich die Löslichkeitscurven nicht, so sind die mit einander im Gleichgewicht stehenden flüssigen Phasen metastabil. Bei der Besprechung des Einflusses der chemischen Natur einer Flüssigkeit auf ihre Löslichkeit zeigte sich, dafs wahrscheinlich ein angenäherter Zusammenhang der gegenseitigen Löslichkeit mit ihrer *Dielektricitätsconstanten* besteht. *Kpl.*

James Walker u. John K. Wood. Löslichkeit isomerer Substanzen[1]). — Zur Prüfung einiger von Carnelley und Thomson[2]) aufgestellter Regeln über die Löslichkeit isomerer Stoffe wurden die drei *Oxybenzoësäuren* sowie die substituirten *Harnstoffe* $C_7H_8N.CO.NH_2$ untersucht. — Die Löslichkeit (S; Gramm Substanz in 100 g Wasser) der *Salicylsäure* in Wasser wird ausgedrückt durch die Formel: $Log\, S = 0{,}01556\, t - 1{,}0458$, die von 0° — 56° gilt. Die entsprechende Formel für *m-Oxybenzoësäure* (bis 51° gültig) lautet $Log\, S = 0{,}01793\, t - 0{,}4118$, und für *p-Oxybenzoësäure* heifst sie $Log\, S = 0{,}0227\, t - 0{,}7972$. Aehnliche Formeln lassen sich für die Löslichkeiten in Benzol *nicht* aufstellen. — Die folgende Tabelle giebt einige andere Löslichkeitsdaten im Auszug wieder:

	100 ccm der *Aceton*lösung enthalten bei 23° Gramm	100 ccm der Aetherlösung enthalten bei 17° Gramm	100 g Benzol lösen	
o-Oxybenzoësäure	31,3	23,4	0,460 (11,7°)	4,40 (64,2°)
m-Oxybenzoësäure	26,0	9,73	0,0101 (25,0°)	0,0592 (64,0°)
p-Oxybenzoësäure	22,7	9,43	0,00197 (11°)	0,0660 (80,0°)

[1]) Chem. Soc. J. 73, 618—627. — [2]) JB. f. 1888, S. 250.

Von Harnstoffen wurden verglichen die Isomeren: *Benzylharnstoff* (Schmelz. 149°), *unsymmetrischer Methylphenylharnstoff* (Schmelzp. 82°), *o-Tolylharnstoff* (Schmelzp. 185°) und *p-Tolylharnstoff* (Schmelzp. 173°). — Die folgenden allgemeinen Schlüsse ergaben sich: Bei den drei isomeren Oxybenzoësäuren entspricht die Reihenfolge der Löslichkeiten nicht der Reihe der Schmelzpunkte, wie Carnelley und Thomson angegeben hatten; ihre Regel trifft im Allgemeinen jedoch bei den untersuchten Harnstoffen zu. — Die Regel, dafs die Reihenfolge der Löslichkeiten von Isomeren vom Lösungsmittel unabhängig sei, ist in den untersuchten Fällen nicht anwendbar. — Die von Carnelley und Thomson bei einigen Stoffen beobachtete „Constanz des Löslichkeitsverhältnisses“ konnte nirgends aufgefunden werden; dasselbe ist auch mit der Temperatur veränderlich. (Carnelley und Thomson's Regel lautet: Das Verhältnifs der Löslichkeiten zweier Isomerer ist fast unabhängig vom Lösungsmittel). — Zur *titrimetrischen Bestimmung der Salicylsäure* eignet sich am besten als Indicator Congoroth. *Kpl.*

G. Bodländer. Ueber Beziehungen zwischen Löslichkeit und Bildungswärme von Elektrolyten [1]. — Aus der bekannten Nernst'schen Formel über die Abhängigkeit der Zersetzungsspannung eines gelösten Elektrolyten von der Concentration desselben läfst sich für einwerthige binäre Elektrolyte die folgende Beziehung ableiten: $E = E_a + E_k - 0{,}116 \log p$. E_a und E_k sind die Spannungen, die zur Abscheidung des Anions und des Kations erforderlich sind, p ist die Ionenconcentration der Lösung. Setzt man die letztere gleich der Löslichkeit des Elektrolyten, so kann man die Zersetzungsspannung der gesättigten Lösung berechnen. Man arbeitet dann unter solchen Bedingungen der Elektrolyse, dafs de facto nur festes Salz zersetzt wird, und findet auf obige Weise die Zersetzungsspannung des letzteren. Da diese nun nach Thomson's Regel angenähert seiner Bildungswärme proportional ist, so läfst sich umgekehrt die Löslichkeit eines Elektrolyten berechnen, wenn noch E_a und E_k bekannt sind, was für sehr viele Ionen der Fall ist. Geprüft wurde die obige Formel an den Jodiden, Bromiden, Chloriden, Hydroxyden, Sulfiden und Sulfaten einer ganzen Reihe von Metallen, wobei sich zwischen den experimentell ermittelten und den berechneten Werthen bisweilen angenäherte quantitative, meist jedoch nur Uebereinstimmung der Gröfsenordnung ergab. Für die Löslichkeiten wenig

[1] Zeitschr. physik. Chem. 27, 55—74.

löslicher Salze lassen sich folgende empirische Regeln aufstellen: 1. Bei verschiedenen Salzen desselben Metalles ist die Löslichkeit um so gröfser, je gröfser die Tendenz des Säurerestes ist, aus dem elektrisch neutralen in den Ionenzustand überzugehen. 2. Bei verschiedenen Salzen derselben Säure ist die Löslichkeit um so gröfser, je gröfser die Tendenz des Metalles ist, aus dem elektrisch neutralen in den Ionenzustand überzugehen. Als Beispiele für die Regel 1 können die schwer löslichen Haloide (zunehmende Löslichkeit in der Reihe Jodid, Bromid, Chlorid, Fluorid) sowie die Hydroxyde gelten. Regel 2 bestätigt sich an den Sulfiden, die um so weniger löslich sind, je edler das Metall ist. Eine theoretische Ableitung der beiden Regeln läfst sich aus der obigen Formel gewinnen. Die Gültigkeit derselben ist darin begründet, dafs die Differenzen der Bildungswärmen entsprechender Glieder homologer Reihen um so kleiner sind, je kleiner die Bildungswärmen selbst sind. *Kpl.*

Heinrich Goldschmidt. Ueber die Beziehung zwischen Lösungswärme, Löslichkeit und Dissociationsgrad. Nach Versuchen von Gertrud van Maarseveen[1]). — Für den Zusammenhang zwischen den im Titel genannten Gröfsen hat van 't Hoff die Formel

$$\frac{d\,l\,c}{d\,T} = \frac{q}{2\,(1+\alpha)\,T^2}$$

aufgestellt, während van Laar die theoretisch besser begründete Formel

$$\frac{d\,l\,c}{d\,T} = \frac{q}{2\,T^2} \cdot \frac{2-\alpha}{2}$$

ableitete; es bedeutet c die Löslichkeit eines Stoffes, q seine Lösungswärme, α seinen Dissociationsgrad und T die absolute Temperatur. Zur Prüfung dieser Formeln und zur Entscheidung zwischen ihnen sind nun Löslichkeit, Lösungswärme und Dissociationsgrad (letzterer durch Leitfähigkeitsbestimmungen) an *Silberacetat*, *Silberpropionat*, *Silberisobutyrat* und *o-Nitrobenzoësäure* festgestellt worden. Die gefundenen Daten sind in der nebenstehenden Tabelle vereinigt. Nach der Integration der Gleichungen zeigte sich beim Berechnen von α aus c und q und von q aus α und c, dafs für die Silbersalze beide Formeln nicht befriedigen; nach van 't Hoff findet man den Dissociationsgrad zu klein, die Lösungswärme zu grofs, nach van Laar findet das Umgekehrte

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 25, 91—99.

statt. Für o-Nitrobenzoësäure erhält man nur nach des Letzteren Formel ziemlich befriedigende Werthe.

	100 g Wasser lösen			Dissociationsgrad	Molekulare Lösungswärme
	bei 20° Gramm	bei 25° Gramm	bei 30° Gramm	bei 25° (α)	Cal.
Silberacetat	1,0351	1,1224	1,2182	0,718	— 4613
Silberpropionat . . .	0,8480	0,9059	0,9698	0,744	— 3980
Silberisobutyrat . . .	0,9986	1,0442	1,1022	0,718	— 2860
o-Nitrobenzoësäure .	0,6543	0,7788	0,9215	0,304	— 7083

Kpl.

Albert Dahms. Trennungswärme in Lösungen, Gefrierpunktserniedrigung, Löslichkeit[1]). — Zur Prüfung der bekannten Formel der Gleichgewichtsverschiebung zwischen Lösung und Lösungsmittel in Zweicomponentensystemen,

$$\left(\frac{\partial \log c_0}{\partial \vartheta}\right)_p = -\frac{r}{R\vartheta^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 1$$

ist die Kenntnifs der Trennungswärme r (Verdampfungs-, Gefrierwärme) erforderlich. Diese kann man in theoretisch einwandfreier und einfacher Weise nur für das vollständig heterogene Gleichgewicht bestimmen, wozu der Verfasser den Weg weist. Indem zunächst das Verhältnifs der Wärmetönungen, unter denen die Componenten *einzeln* in die Lösung eintreten, bestimmt und sodann die Wärmetönung beim gleichzeitigen Uebertritt gemessen wird, erhält man zwei Gleichungen, aus denen die gesuchte Gröfse zu ermitteln ist. Der Verfasser prüft die obige Formel an gesättigten Natriumchloridlösungen beim Siedepunkt sowie am eutektischen Gemenge von *Nitrobenzol* und *Aethylenbromid.* — Unter der Annahme, dafs r constant bleibt, führt die Formel 1 durch Integration zu der Gleichung

$$\log c_0 = \frac{r}{R}\left(\frac{1}{\vartheta} - \frac{1}{\vartheta_0}\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 2$$

in der ϑ_0 den Gefrierpunkt des reinen Lösungsmittels bedeutet. Diese Formel findet der Verfasser bestätigt an Lösungen von *Aethylenbromid* in *Naphtalin*, von *Aethylenbromid* in *Diphenylamin*, *Benzol* in *Diphenylamin* und *Diphenylamin* in *Aethylenbromid.* Sie versagt bisweilen, wenn die bei ihrer Ableitung ge-

[1]) Ann. Phys. 64, 507—518.

machten Voraussetzungen nicht gültig sind, besonders wenn nicht das reine Lösungsmittel, sondern feste Lösungen zur Abscheidung kommen. *Kpl.*

C. A. Soch. Fractionirte Krystallisation[1]). — Die Trennung zweier Stoffe — die weder eine Verbindung noch eine feste Lösung mit einander bilden — durch fractionirte Krystallisation kann bei constanter Temperatur nur schwierig erreicht werden; viel bessere Erfolge sind zu erwarten, wenn man bei zwei verschiedenen Temperaturen arbeitet. Um einige experimentelle Anhaltspunkte für dies letztere Verfahren zu haben, führt der Verfasser die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Löslichkeitsbestimmungen an Salzgemischen aus:

Angew. Salzpaar	100 g Wasser lösen bei 25° Gramm	Verhältnifs I:II bei 25°	100 g Wasser lösen bei 80° Gramm	Verhältnifs I:II bei 80°
I. Kaliumchlorid . .	34,12	1,51	40,20	0,361
II. Kaliumnitrat . .	22,58		117,5	
I. Kaliumnitrat . .	41,14	1,07	168,8	4,14
II. Natriumchlorid .	38,53		39,81	
I. Natriumnitrat . .	43,66	1,64	121,6	6,90
II. Natriumchlorid .	26,58		17,62	
I. Natriumchlorid .	29,05	1,70	26,5	0,855
II. Kaliumchlorid . .	17,1		31,0	

Auch die Löslichkeit dieser Salzpaare in 40proc. Alkohol wurde bei 25° bestimmt. — Theoretisch betrachtet der Verfasser die folgende Arbeitsweise: Bei T^0 enthalte die gesättigte Lösung A und B *gr* der zu trennenden Salze, $\left(\frac{A}{B} = x\right)$, bei $T_1{}^0$ enthalte sie A_1 und B_1 g, $\left(\frac{A_1}{B_1} = y\right)$, und es sei $x > y$. Die Lösung wird von T^0 auf $T_1{}^0$ gebracht, wobei durch Wasserzusatz oder -entziehung dafür gesorgt wird, dafs sie an dem zweiten Salz gesättigt bleibt; dann krystallisirt ein Theil des ersten Salzes *rein* aus. Hierauf wird wieder die Temperatur T hergestellt, doch so, dafs jetzt das zweite Salz auskrystallisirt, während die Lösung in Bezug auf das erste Salz gesättigt bleibt. Im Ganzen ist sodann eine Verminderung der Lösung eingetreten, während man gewisse Quantitäten beider Salze im reinen Zustande erhalten hat. Nach

[1]) J. physic. Chem. 2, 43—50.

n-maliger Wiederholung verbleiben in der Lösung $A\left(\frac{y}{x}\right)^n$ und $B\left(\frac{y}{x}\right)^n$. Hieraus läfst sich berechnen — wenn x und y bestimmt sind — wie oft die Fractionirung zu wiederholen ist, um zu einem bestimmten Resultat zu gelangen. Zum Schlufs wird auch die fractionirte Fällung mit Alkohol theoretisch behandelt, die aber zu weniger einfachen Resultaten führt. *Kpl.*

Heinrich Goldschmidt und Hermon C. Cooper. Versuche über die Löslichkeit der Carvoxime[1]). — Durch die Untersuchung der drei isomeren Carvoxime sollte die Frage beantwortet werden, ob die rechts- und linksdrehende Modification einer activen Verbindung in einem activen Lösungsmittel verschiedene Löslichkeit besitzen. Diese Frage ist inzwischen auch von Tolloczko[2]) behandelt und verneinend beantwortet worden. Zu dem gleichen Resultate führten die Löslichkeitsbestimmungen von r- und l-Carvoxim in r-Limonen. Die Löslichkeiten beider Stoffe liegen von 24,6 bis 63,2° auf derselben continuirlichen Curve; in diesem Intervall steigt die Löslichkeit von 44,6 g auf 1269,3 g Carvoxim in 100 g Limonen. — In ca. 50 proc. wässerigem Alkohol zeigen *flüssiges* r- und i-Carvoxim von ca. 15 bis 105° durchweg identische Löslichkeit. Festes r-Carvoxim und festes *i-Carvoxim* sind weniger löslich als die geschmolzenen Substanzen und das letztere ist weniger löslich als das erstere. Hieraus ergiebt sich, dafs das geschmolzene i-Carvoxim ein Gemenge und keine racemische Verbindung ist, so dafs also hier wenigstens die Racemie an den festen Zustand gebunden ist. — In wässerigem Alkohol wird der *Schmelzpunkt des r-Carvoxims* (wohl durch Aufnahme von Wasser) von 72° auf 51,7°, der des i-Carvoxims von 93° auf 70,5° herabgedrückt. *Kpl.*

Oliver W. Brown. Die Vertheilung von Mercurichlorid zwischen Toluol und Wasser[3]). — Das Vertheilungsverhältnifs des Mercurichlorids zwischen Wasser und Toluol bei 24° wurde nicht constant gefunden, vielmehr variirte es bei den Concentrationen 0,0221 bis 0,3344, in der wässerigen Schicht zwischen 16,4 und 12,7. Die Ursache für die Inconstanz liegt in der Dissociation des Salzes in Wasser. *Kpl.*

Paul Rohland. Ueber den Lösungsdruck einiger Haloidsalze[4]). — Ebenso wie bei den Baryumhaloiden, so nimmt auch

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 26, 711—718. — [2]) Daselbst 20, 412. — [3]) J. physic. Chem. 2, 51—52. — [4]) Zeitschr. anorg. Chem. 18, 327—330.

bei den Alkalihaloiden die Löslichkeit in Methyl-, Aethyl- und Propylalkohol vom Chlorid zum Jodid zu. Die Lösungsfähigkeit der Alkohole für diese Salze nimmt mit steigendem Molekulargewicht ab. Das letztere Gesetz gilt auch für die Halogenverbindungen von Cd, Cu, Ag, Hg und Pb; dagegen ist bei diesen Stoffen das Jodid am wenigsten, das Chlorid am meisten löslich, und zwar gilt dies für die Alkohole und für Wasser. *Kpl.*

P. Villard. Die Löslichkeit von festen Körpern und Flüssigkeiten in Gasen [1]. — Während bisher nur comprimirter Alkoholdampf und comprimirte Luft als Lösungsmittel bekannt und untersucht sind, arbeitet Verfasser mit Sauerstoff, Wasserstoff, Methan, Luft, Aethylen, Stickoxydul und Kohlensäure; die Versuchstemperatur ist 17°. Sauerstoff hat für Jod und namentlich für Brom ein starkes Lösungsvermögen. Bei 300 Atmosphären ist die Gaslösung von Brom dunkler als gesättigtes Bromwasser und etwa sechsmal so stark gefärbt als der entsprechende Bromdampf. Jod ist weniger löslich. Alle Lösungen von Jod in Gasen sind violett. Das Lösungsvermögen von Luft und namentlich von Wasserstoff ist geringer als das des Sauerstoffs. Methan löst, ohne dafs man hoher Drucke benöthigt, Flüssigkeiten, wie Aethylchlorid, Alkohol, Schwefelkohlenstoff und feste Körper, wie Campher und Paraffin; bei 200 Atmosphären nimmt es Aethylchlorid in jedem Verhältnifs auf. Aethylen löst das Jod leicht zu Aethylenjodid, ebenso sind Campher, Paraffin und in geringem Mafs auch Stearinsäure darin löslich. Unterhalb 150 Atmosphären setzt sich der gelöste Campher beim Erniedrigen des Druckes fest, oberhalb flüssig und mit Lösungsmittel vermengt ab. Die leicht zu verflüssigenden Gase Stickoxydul und Kohlensäure scheinen gute Lösungsmittel zu sein. Stickoxydul löst z. B. bei 20 Atmosphären eben so viel Brom, wie Sauerstoff bei 40. Die Lösungen haben, wie schon Cailletet bemerkt hat, einen kritischen Druck und eine kritische Temperatur wie reine Flüssigkeiten. Z. B. werden bei 17° und 200 Atmosphären die gasförmige Lösung von Aethylchlorid in Methan und die flüssige von Methan in Aethylchlorid identisch; es entsteht eine Uebergangszone, beim Schütteln eine homogene Mischung, beim Abkühlen Nebelbildung u. s. w. Die Löslichkeit in comprimirten Gasen läfst sich in manchen Fällen zur Reinigung von organischen Substanzen, die beim Destilliren zerfallen, benutzen. *W. A. R.*

[1]) Chem. News 78, 297—298, 309—310.

Chemisches Gleichgewicht. Phasenregel.

P. Duhem. Das allgemeine Problem der chemischen Gleichgewichtslehre [1]). — Ausgehend von den zwei Voraussetzungen: 1. Das Volumen einer Flüssigkeit nimmt bei zunehmendem Druck ab, wenn Masse, Temperatur und Constitution derselben gleich bleiben; 2. eine Störung der Homogenität in einem Gemische veranlafst eine ausgleichende Diffusionsströmung, versucht es Duhem, den von Gibbs nur angedeuteten allgemeinen *Beweis der Phasenregel* mit mathematischer Strenge durchzuführen. Für wirkliche stabile Gleichgewichte ergeben sich dann folgende Sätze: 1. Die Zusammensetzung jeder Phase eines im Gleichgewicht befindlichen Systems ist eindeutig bestimmt, wenn Temperatur, Druck und die Concentrationen der von einander unabhängigen Componenten gegeben sind. 2. Wenn an Stelle des Druckes das Volumen des Systems gegeben ist, so ist aufser der Zusammensetzung auch die Dichte der einzelnen Phasen bestimmt. Sowie diese beiden Sätze nicht gelten, ist das Gleichgewicht nicht stabil, sondern nur labil. In jedem Falle bestehen aber noch folgende Beziehungen: 3. Bei constantem Druck und constanter Temperatur kann nur ein stabiles oder ein indifferentes Gleichgewicht bestehen. 4. Das Gleiche ist der Fall bei festgelegtem Volumen des Systems statt des constanten Druckes. Die beiden letzteren Sätze lassen sich auch dahin zusammenfassen, dafs ein System, welches seinen physikalischen Bedingungen nach im stabilen Gleichgewicht ist, nicht im chemischen Sinne labil sein kann. *R.*

J. H. van 't Hoff und W. Meyerhoffer. Ueber Anwendungen der Gleichgewichtslehre auf die Bildung oceanischer Salzablagerungen, mit besonderer Berücksichtigung des Stafsfurter Salzlagers [2]). — Die Verfasser haben sich die Aufgabe gestellt, an der Hand der chemischen Gleichgewichtslehre die *Bildung der Stafsfurter Salzlager* zu untersuchen, indem sie dabei von der wohl allgemein angenommenen Vorstellung ausgehen, dafs diese auf das Auskrystallisiren der im Meerwasser gelösten Salze zurückzuführen sei. Die vorwiegendsten Bestandtheile des Meerwassers sind neben H_2O Salze, die aus Cl, SO_4, Na, K und Mg bestehen. Demnach mufste mit der Untersuchung aller aus diesen Elementen zu bildenden Salze begonnen werden, und zwar wurden zunächst die aus H_2O, Mg und Cl zusammengesetzten Complexe, d. h. die

---

[1]) J. physic. Chem. 2, 1—42, 91—115. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 27, 75—93; vgl. JB. f. 1897, S. 150—151.

Hydrate des $MgCl_2$, betrachtet. Von den zur Feststellung des Gleichgewichtsverhältnisses hier benöthigten Apparaten wurden näher beschrieben: ein *elektromagnetischer Thermoregulator*, eine *Vorrichtung zum Filtriren gesättigter Lösungen*, ein *Apparat zum Entwässern von Hydraten* mittelst durchgeleiteten Salzsäuregasstromes, da ein Luftstrom neben Wasser auch Salzsäure mit sich reifsen würde. Es wurde ferner gezeigt, wie man mit Hülfe der thermometrischen Methode die Zusammensetzung und die Existenzgrenzen von Hydraten ermitteln kann, ohne dieselben früher zu isoliren. *Stabile Lösungen* wurden beobachtet von dem kryohydratischen Punkte — 33,6° bis etwa + 186°, wo durch HCl-Entwickelung andere Körper als $MgCl_2$ auftreten, neben folgenden Hydraten:

$MgCl_2 . 12 H_2O$	von	— 33,6	bis	— 16,8°
$MgCl_2 . 8 \alpha H_2O$ . . .	„	— 16,8	„	— 3,4°
$MgCl_2 . 6 H_2O$	„	— 3,4	„	+ 116,67°
$MgCl_2 . 4 H_2O$	„	+ 116,67	„	+ 181 bis 182°
$MgCl_2 . 2 H_2O$	„	+ 181 bis 182	bis	höher als 186°,

ferner neben Eis von — 33,6 bis 0°. *Labile Lösungen* kamen vor neben:

$MgCl_2 . 8 \beta H_2O$	von	— 17,4	bis	— 9,6°
$MgCl_2 . 12 H_2O$	„	— 16,8	„	— 30°
$MgCl_2 . 8 \alpha H_2O$	„	— 16,8	„	— 50°
$MgCl_2 . 6 H_2O$	„	— 3,4	„	— 30°
Eis	„	— 33,6	„	— 50°

R.

J. H. van 't Hoff und A. P. Saunders. Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der oceanischen Salzablagerungen, insbesondere des Stafsfurter Salzlagers. VII. Die Lösungen von Magnesiumchlorid, Kaliumsulfat, Magnesiumsulfat, Kaliumchlorid und deren Doppelsalzen bei gleichzeitiger Sättigung an Chlornatrium bei 25°. Qualitativer Theil: 1. Thenardit, Glaserit und Sulphohalit [1]). — Verfasser geben zunächst eine Zusammenstellung der bei 25° auftretenden Verbindungen bei Anwesenheit der im Titel genannten Salze. Es sind dies folgende:

Verbindung:	Formel:	Mineral:
1. Natriumchlorid	$NaCl$	Steinsalz
2. Kaliumchlorid	KCl	Sylvin
3. Kaliummagnesiumchlorid . .	$KMgCl_3 . 6 H_2O$	Carnallit
4. Magnesiumchlorid	$MgCl_2 . 6 H_2O$	Bischoffit
5. Magnesiumsulfathexahydrat.	$MgSO_4 . 6 H_2O$	—
6. Magnesiumsulfatheptahydrat	$MgSO_4 . 7 H_2O$	Reichardtit
7. Magnesiumkaliumsulfat . .	$MgK_2(SO_4)_2 . 6 H_2O$	Schönit.

[1]) Berl. Akad. Ber. 1898, S. 387—393.

Anstatt Kaliumsulfat entsteht unter den obwaltenden Bedingungen unter Bildung von Chlorkalium:

Verbindung:	Formel:	Mineral:
8. Kaliumnatriumsulfat	$K_3Na(SO_4)_2$	Glaserit

Von Hydraten des Magnesiumsulfates treten noch auf:

9. Pentahydrat	$MgSO_4 . 5H_2O$	—
10. Tetrahydrat	$MgSO_4 . 4H_2O$	—

Endlich finden sich noch:

11. Natriumsulfat	Na_2SO_4	Thenardit
12. Natriummagnesiumsulfat . .	$Na_2Mg(SO_4)_2 . 4H_2O$	Astrakanit.

Es fehlen also noch: Magnesiumsulfatmonohydrat (Kieserit $MgSO_4 . H_2O$), ferner der Kainit ($MgSO_4 . KCl . 3H_2O$), Leonit ($MgSO_4 . K_2SO_4 . 4H_2O$) und endlich der Langbeinit ($K_2SO_4 . 2MgSO_4$). Glaubersalz ($Na_2SO_4 . 10H_2O$) ist bei Sättigung an Chlornatrium nur unterhalb 25° existenzfähig, Loeweït ($MgSO_4 . Na_2SO_4 . 2H_2O$) nur oberhalb 25°, so dafs beide Verbindungen hier ausgeschlossen sind. Endlich ist noch ein Doppelsalz Sulphohalit ($2NaCl . 3Na_2SO_4$) beschrieben, das aber anscheinend nicht existirt. Sodann wird ein Ueberblick über den Krystallisationsgang bei 25° gegeben und die entsprechenden Diagramme mitgetheilt: Bei Abwesenheit von Steinsalz würde man vier verschiedene, an je einem Salze gesättigte Lösungen erhalten von 1. Magnesiumchlorid, 2. Kaliumchlorid, 3. Kaliumsulfat, 4. Magnesiumsulfat. Die dazwischen liegenden Lösungen würden zu vier je zwei Salze enthaltenden Systemen beim Einengen führen: Zwischen 1. und 2.: Magnesiumchlorid und Carnallit, 2. und 3.: Kaliumchlorid und Kaliumsulfat, 3. und 4.: Magnesiumsulfatheptahydrat und Schönit, 4. und 1.: Magnesiumsulfathexahydrat und Magnesiumchlorid. Die von diesen Punkten ausgehenden „Krystallisationsbahnen“ führen zu demselben „Krystallisationsendpunkt“, bei dem Magnesiumchlorid, Carnallit und Magnesiumsulfathexahydrat zur Ausscheidung gelangen. Bei Gegenwart von Chlornatrium wird der Verlauf einfacher, weil z. B Magnesiumsulfat dann nicht als solches beständig ist, sondern unter Bildung von Magnesiumchlorid in Astrakanit übergeht. Wir erhalten daher bei Anwesenheit von Natriumchlorid nur drei Lösungen, die aufser an Steinsalz nur an einem Salze gesättigt sind, nämlich 1. Magnesiumchlorid, 2. Kaliumchlorid, 3. Natriumsulfat. Die dazwischen liegenden Lösungen führen zur gleichzeitigen Sättigung an Chlornatrium und je zwei Salzen: zwischen 1. und 2.: Magnesiumchlorid und Carnallit, 2. und 3.: Kaliumchlorid und

Glaserit, zwischen 3. und 4.: Magnesiumsulfattetrahydrat und Magnesiumchlorid. Beim „Krystallisationsendpunkt“ erstarrt die Lösung unter Abscheidung von Chlornatrium, Magnesiumchlorid, Carnallit und Magnesiumsulfattetrahydrat. Es werden endlich Beobachtungen über die Bildung einiger Salze, die für den vorliegenden Fall in Betracht kommen, aber bei 25° nicht beständig sind, mitgetheilt. Die Bildung des anhydrischen Natriumsulfats (Thenardit) aus dem Glaubersalz wurde bei Gegenwart von Chlornatrium im Beckmann'schen Gefrierpunktsapparat bei 17,9° beobachtet. Die Anwesenheit fremder Stoffe wirkt erniedrigend auf den Umwandlungspunkt. Thenardit tritt also bei 25° nicht mehr auf. Kaliumsulfat führt neben Chlornatrium nur zu Glaserit bezw. Chlorkalium. Es kommt also auch nicht in Betracht. Der Sulphohalit endlich ($3 Na_2SO_4 . 2 NaCl$) konnte nicht synthetisch erhalten werden. Aus Amerika als Sulphohalit gesandte Proben eines Minerals erwiesen sich als reines Kochsalz. Die Verbindung dürfte daher nicht existiren. *W. H.*

J. H. van 't Hoff und T. Estreicher-Rozbierski. Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der oceanischen Salzablagerungen, insbesondere des Stafsfurter Salzlagers. VIII. Die Lösungen von Magnesiumchlorid, Kaliumsulfat, Magnesiumsulfat, Kaliumchlorid und deren Doppelsalzen bei gleichzeitiger Sättigung an Chlornatrium bei 25°. Qualitativer Theil: 2. Magnesiumsulfatpenta- und -tetrahydrat[1]). — Beim Einengen einer Lösung, die die oben genannten Salze enthält, treten in Folge der gröfser werdenden Concentration des Chlormagnesiums auch niedrige Hydrate des Magnesiumsulfats auf mit 5 bezw. 4 Mol. Wasser, für die auch bereits in der Literatur Andeutungen vorlagen. Sie bilden Zwischenstufen zwischen dem Heptahydrat (Reichardtit) und dem Monohydrat (Kieserit). Die Untersuchung ergab, dafs die Maximaltension des Krystallwassers im Hexahydrat bei 25° gröfser ist als die der Lösung beim Krystallisationsendpunkt, welche an Carnallit, Magnesiumchlorid und Chlornatrium gesättigt ist. In der That giebt das Hexahydrat bereits an Magnesiumchlorid allein Wasser ab. Läfst man eine Lösung von Magnesiumsulfat und -chlorid bei 25° über Schwefelsäure verdunsten, so bildet sich zunächst wasserhelles Heptahydrat, sodann die schief abgeschnittenen Krystalle des Hexahydrates, das gypsähnlich krystallisirende Pentahydrat, endlich sechseckige Tafeln des Tetrahydrats. Der Wassergehalt der isolirten Krystalle stimmte auf 5 bezw. 4 Mol.

[1]) Berl. Akad. Ber. 1898, S. 487—490.

Wasser. Die Lösungen wurden analysirt und ergaben folgende Zahlen:

Sätttigung an:	H_2O	$MgCl_2$	$MgSO_4$
$MgSO_4 . 7 H_2O$	1000	—	58
$MgSO_4 . 7 H_2O$ u. $MgSO_4 . 6 H_2O$ . .	1000	73	15
$MgSO_4 . 6 H_2O$ u. $MgSO_4 . 5 H_2O$ . .	1000	84½	9
$MgSO_4 . 5 H_2O$ u. $MgSO_4 . 4 H_2O$ . .	1000	88½	7½
$MgSO_4 . 4 H_2O$ u. $MgCl_2 . 6 H_2O$ . . .	1000	101½	5½
$MgSO_4 . 6 H_2O$	1000	106	—

W. H.

J. H. van 't Hoff und W. Meyerhoffer. Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse u. s. w. IX. Quantitativer Theil: 1. Die Umrandung des Sättigungsfeldes [1]. — In vorliegender Mittheilung werden die quantitativen Daten für die Umrandung des Sättigungsfeldes bei Anwesenheit der oben erwähnten Salze bei 25° gegeben. Es ergeben sich folgende Werthe:

Sättigung an NaCl und	Gehalt der Lösung an				
	Na_2Cl_2	$MgCl_2$	K_2Cl_2	Na_2SO_4	$MgSO_4$
$MgCl_2 . 6 H_2O$	2½	103	—	—	—
KCl	44½	—	19½	—	—
Na_2SO_4	51	—	—	12½	—
für die dazwischen liegenden Lösungen: NaCl und					
$MgCl_2 . 6 H_2O$ und Carnallit . . .	1	103½	½	—	—
Carnallit und KCl	2	70½	5½	—	—
KCl und Glaserit	44	—	20	4½	—
Glaserit und Na_2SO_4	44½	—	10½	14½	—
Na_2SO_4 und Astrakanit	46	—	—	3	16½
Astrakanit und $MgSO_4 . 7 H_2O$ . .	26	7	—	—	34
$MgSO_4 . 7 H_2O$ u. $MgSO_4 . 6 H_2O$.	10½	53	—	—	15
$MgSO_4 . 6 H_2O$ u. $MgSO_4 . 5 H_2O$.	2	83½	—	—	9
$MgSO_4 . 5 H_2O$ u. $MgSO_4 . 4 H_2O$.	1	86	—	—	8
$MgSO_4 . 4 H_2O$ u. $MgCl_2 . 6 H_2O$.	1	102	—	—	5

Zum Schlufs werden diese Resultate in graphischer Darstellung wiedergegeben. Zu Grunde liegt ein dreiaxiges Coordinatensystem, die den Gehalt an den drei Salzen $MgCl_2 . 6 H_2O$, KCl und Na_2SO_4 darstellen. *W. H.*

J. H. van 't Hoff und Percy Williams. Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse u. s. w. X. Qualitativer Theil: 3. Das

[1] Berl. Akad. Ber. 1898, S. 590—597.

Auftreten von Kaliumastrakanit (Leonit) bei 25°[1]). — In vorliegender Mittheilung geben die Verfasser die Resultate über die Bildungstemperatur des Leonits. Dieses Salz tritt bei 25° nicht auf, trotzdem die Bildungstemperatur tiefer liegt, da sehr leicht Uebersättigungserscheinungen auftreten. Der Leonit [$MgK_2(SO_4)_2 . 4H_2O$] entsteht aus dem Schönit [$MgK_2(SO_4)_2 . 6H_2O$] durch Wasserentziehung. Verfasser haben die Bildungstemperatur tensimetrisch mit Hülfe der Lösungen bestimmt, mit denen der Schönit nach früheren Versuchen in Berührung steht. Es sind dies die Lösungen, die aufser an Schönit gesättigt sind an: 1. Kaliumsulfat (Tension der gesättigten Lösung: 21,6 mm), 2. Magnesiumsulfat (Tension: 20,4 mm), 3. Chlorkalium und Kaliumsulfat (Tension: 18 mm); 4. Chlorkalium und Magnesiumsulfat (Tension: 13,7 mm). Die Tensionen wurden gegen die Tension des Krystallwassers in der trockenen Mischung der Salze bestimmt. Lösung 1 ergiebt den höchsten Punkt des stabilen Existenzfeldes von Leonit. Nachdem die Temperatur tensimetrisch auf etwa 48° festgelegt war, wurde der genaue Umwandlungspunkt dilatometrisch zu 47,5 bestimmt. Lösung 2 ergab die Umwandlung von Schönit in Leonit in Gegenwart von Magnesiumsulfatheptahydrat bei 41°. Lösung 4, für die die niedrigste Bildungstemperatur zu erwarten war, zeigte den Umwandlungspunkt von Schönit in Leonit zwischen 19,4 und 19,9°, der bei gleichzeitiger Sättigung an Chlornatrium wohl noch etwas heruntergedrückt wird. Das Nichtauftreten von Leonit bei 25° ist also nur auf Uebersättigungserscheinungen zurückzuführen. Der übersättigte Zustand läfst sich durch Impfen aufheben. *W. H.*

J. H. van 't Hoff und W. Meyerhoffer. Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse u. s. w. XI. Quantitativer Theil: 2. Die Krystallisationsbahnen und der Krystallisationsendpunkt[2]). — Zu den drei in Mittheilung VII (s. o.) besprochenen Krystallisationsbahnen kommt noch eine vierte hinzu, die zwischen Natriumsulfat und Glaserit beginnt, da beide Salze sich unzersetzt in gesättigter Kochsalzlösung lösen. Die Menge Natriumsulfat ist jedoch schon sehr gering, um bei 27° vollständig zu verschwinden. Die Bahn hat daher nur geringes Interesse, da die natürliche Bildung der Salzlager jedenfalls bei höherer Temperatur als 27° stattgefunden hat. Die Krystallisationsbahnen wurden durch Löslichkeitsbestimmungen ermittelt. Hierzu diente eine Pipette, die gleichzeitig zur Bestimmung des specifischen Gewichtes verwandt

[1]) Berl. Akad. Ber. 1898, S. 808—809. — [2]) Daselbst, S. 814—822.

werden konnte, um eine Controle für die vollständige Sättigung zu haben. Die ersten beiden Krystallisationsbahnen für die Lösungen, die an Magnesiumchlorid, Carnallit und Chlornatrium bezw. Magnesiumchlorid, Magnesiumsulfattetrahydrat und Chlornatrium gesättigt sind, fallen im Krystallisationsendpunkte zusammen. Für diesen ergiebt sich auf 1000 Mol. Wasser: $^1/_2$ $NaCl$, $^1/_2$ K_2Cl_2, 100 $MgCl_2$, 5 $MgSO_4$. Die dritte Krystallisation umfaſst die Lösungen, die an Chlorkalium, Glaserit und Chlornatrium bei gleichzeitiger Anwesenheit von Magnesiumsulfat und -chlorid gesättigt ist. Beim Eindampfen durchläuft die Lösung sechs Zwischenstadien. Dieselben zeigen neben Chlornatrium Sättigung an: 1. Glaserit $[K_3Na(SO_4)_2]$, Schönit, $MgK_2(SO_4)_2 . 6H_2O$, und Chlorkalium, enthaltend auf 1000 H_2O: 26 Na_2Cl_2, 16 K_2Cl_2, 18$^1/_2$ $MgCl_2$, 11$^1/_2$ $MgSO_4$. 2. Leonit, $MgK_2(SO_4)_2 . 4H_2O$, Schönit, Chlorkalium: 19$^1/_2$ Na_2Cl_2, 14$^1/_2$ K_2Cl_2, 25$^1/_2$ $MgCl_2$, 14$^1/_2$ $MgSO_4$. 3. Leonit, Magnesiumsulfathexahydrat, Chlorkalium: 17 Na_2Cl_2, 13 K_2Cl_2, 30$^1/_2$ $MgCl_2$, 13$^1/_2$ $MgSO_4$. 4. Magnesiumsulfatpenta- und -hexahydrat, Chlorkalium: 8 Na_2Cl_2, 6$^1/_2$ K_2Cl_2, 63 $MgCl_2$, 5 $MgSO_4$. 5. Magnesiumsulfatpenta- und -tetrahydrat, Chlorkalium: 2$^1/_2$ Na_2Cl_2, 6 K_2Cl_2, 68 $MgCl_2$, 5 $MgSO_4$. 6. Carnallit ($KMgCl_3 . 6H_2O$), Magnesiumsulfattetrahydrat, Chlorkalium: 2$^1/_2$ Na_2Cl_2, 6 K_2Cl_2, 68 $MgCl_2$, 5 $MgSO_4$. Es folgt beim vollständigen Eintrocknen der Krystallisationsendpunkt, dessen Zusammensetzung bereits gegeben wurde. Zum Schluſs werden die erhaltenen Resultate wieder in einem dreiaxigen Coordinatensystem graphisch dargestellt und der Gang der Rechnung angegeben, um den Krystallisationsgang einer beliebigen Lösung aus den vorhandenen Daten im Voraus zu bestimmen. *W. H.*

F. G. Donnan. Die isotherme Druckoberfläche bei zwei Salzen und einem Doppelsalz [1]. — Der Verfasser betrachtet die Dampfdruckfläche im System Wasser — *A*–*B*, wo *A* und *B* zwei Salze mit einem gemeinsamen Ion sind, die das Doppelsalz *AB* bilden können. Aus dem Princip, daſs bei der isothermen Wasserverdampfung in einem System im Gleichgewicht der Dampfdruck stets geringer werden muſs, ergeben sich die Aenderungen, die eintreten, wenn man, ausgehend von ungesättigten Lösungen, dem System Wasser entzieht. Man kommt zuerst zu gesättigten Lösungen und schreitet sodann zu kleineren Drucken fort. Ein Minimum kann keine Dampfdruckcurve einer gesättigten Lösung besitzen; wohl aber können Maxima auftreten. — Die speciellen

[1] J. physic. Chem. 2, 417—420.

Erörterungen sind nur an Hand des beigegebenen Diagrammes zu übersehen. *Kpl.*

E. Roca. Ueber gewisse molekulare Umsetzungen zwischen löslichen Salzen unter Bildung anderer, reiner, löslicher Salze. Nothwendige Bedingungen. Anwendung [1]). — Der Verfasser stellt einige theoretische Betrachtungen über Umsetzungen von zwei verschiedenen Metallsalzen an, die beim Lösen vor sich gehen, so dafs in der Lösung ein Gemisch von vier Salzen angenommen werden kann, deren relative Mengen von der Concentration der Lösung, sowie von dem thermischen Zustande derselben abhängen, und wendet dies auf den speciellen Fall der Darstellung von reinem Ammoniumnitrat aus Natronsalpeter und Ammoniumsulfat an. Beim Eindampfen einer concentrirten Lösung der erwähnten Salze scheidet sich zunächst, allmählich sich vermehrend, bis drei Viertel der theoretischen Menge wasserfreies Natriumsulfat aus. Die an Ammoniumnitrat sehr reiche abgegossene Lösung läfst dann alle übrigen darin vorhandenen Salze zusammen auskrystallisiren. Dampft man hingegen die ursprüngliche Lösung sofort ganz zur Trockne ein, so scheint hierbei die Grenze des Processes der Umwandlung erreicht zu sein, indem sich in dem Rückstande thatsächlich nur die beiden Salze Natriumsulfat und Ammoniumnitrat befinden und nicht mehr ein Gemisch der vier Salze Natriumnitrat, Natriumsulfat, Ammoniumsulfat und Ammoniumnitrat. Diese Auffassung wird dadurch bestätigt, dafs beim Auslaugen des Trockenrückstandes mit 96 proc. Alkohol Natriumsulfat ungelöst zurückbleibt, während Ammoniumnitrat in Lösung geht, aus welcher sehr reines Salz auskrystallisirt. Die Gleichung $2\,NaNO_3 + (NH_4)_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2\,NH_4NO_3$ findet hierbei ihre quantitative Verwirklichung. *Tl.*

A. A. Jakowkin. Bemerkung über die Thermodynamik der Vertheilung [2]). — In seinem Artikel: „Die Thermodynamik der Vertheilung" leitet A. Schtschukareff [3]) eine Formel der Vertheilung eines Stoffes zwischen zwei nicht mischbaren Lösungsmitteln ab. Dieselbe bringt den Vertheilungscoëfficienten in eine geradlinige Abhängigkeit von der Concentration und wird von Schtschukareff sowohl direct aus der Thermodynamik, als auch indirect aus der logarithmischen Formel abgeleitet. Im vorliegenden Artikel weist Verfasser nach, dafs beide Ableitungen Schtschukareff's fehlerhaft sind. Bei der directen Ableitung wird an-

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 19, 132—134. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. 30, 555—558. — [3]) Daselbst 28, 604.

genommen, dafs, da das Verhältnifs der Concentrationen der Componenten (des Lösungsmittels und des gelösten Stoffes) proportional deren Massen ist, $\frac{C}{C_1} = \frac{m}{m_1}$, auch die Differentialgleichung giltig ist: $\frac{\partial C}{\partial C_1} = \frac{m}{m_1}$. Die letztere Gleichung ist aber falsch, da ihre linke Seite immer eine negative Gröfse oder $\frac{0}{0}$, die rechte aber eine positive Gröfse ist. — Die Ableitung aus der logarithmischen Formel beruht auf einer Reihenentwickelung der Gröfse $lg\,\frac{C_0}{C}$ und Vernachlässigung der höheren Glieder der Reihe. Dieser Vorgang ist falsch, da nach der Voraussetzung C_0 sehr grofs im Verhältnifs zu C ist und man weder eine Reihe nach der Regel

$$lg(1+\alpha) = \alpha - \frac{\alpha^2}{2} + \frac{\alpha^3}{3} \times \cdots$$

entwickeln, noch auch die höheren Glieder, die bedeutende Gröfsen sind, vernachlässigen darf. *Tit.*

Giuseppe Bruni. Gleichgewichte in Systemen von zwei und drei Componenten mit einer flüssigen Phase [1]. — Bruni stellte die *Gefrierpunkts-* und *Löslichkeitscurven* in folgenden vier verschiedenen Fällen von Systemen *zweier Componenten* fest. 1. Die beiden Stoffe geben keine Verbindung und sind nicht isomorph. Dann haben die Curven ein Minimum, den *kryohydratischen Punkt.* 2. Die beiden Stoffe geben eine Verbindung, die sich beim Erstarren ohne chemische Veränderung spaltet. Die Curve hat dann zwei Minima. 3. Dasselbe ist der Fall, wenn beide Stoffe eine Verbindung eingehen, die sich beim Ausfrieren zersetzt. 4. Die beiden Stoffe sind isomorph, dann ist die Curve eine gerade Linie ohne Minimum. Wenn eine *dritte Substanz* hinzukommt, so bleibt der allgemeine Habitus der Curve derselbe, nur kommt noch eine dritte Phase hinzu. Vorausgesetzt ist dabei allerdings, dafs die dritte Substanz sich mit den beiden anderen nicht chemisch verbindet oder mit ihnen isomorph ist. Als Beispiele dienten hier in den erwähnten Fällen folgende Stoffe: 1. Benzol, Diphenylamin, Naphtalin. 2. Aethylenbromid, β-Naphtol und β-Naphtolpikrat. 4. Benzol, Naphtalin, β-Naphtol und Benzol, Phenanthren, Carbazol. Für den dritten Fall wurde kein Beispiel mit drei Componenten gefunden. *R.*

---

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 7, II, 198—205; Gazz. chim. ital. 28, II, 508—529.

Georges Charpy. Ueber die Gleichgewichtszustände des ternären Systems: Blei–Zinn–Wismuth [1]. — Die drei Metalle *Wismuth*, *Zinn* und *Blei* sind in allen Verhältnissen mischbar und bilden stets bei geeigneter Temperatur eine homogene Flüssigkeit. Sie bilden keinerlei nach Gewichtsverhältnissen bestimmte Verbindungen, noch feste Lösungen oder isomorphe Gemische. Das vorliegende *ternäre System* bildet also den möglichst einfachen Fall eines aus drei Componenten bestehenden Gleichgewichts mit einer einzigen flüssigen und drei festen Phasen. Um nun zu ermitteln, welche Zusammensetzung die flüssige Phase haben mufs, damit sie mit den reinen festen Metallen sich im Gleichgewicht befindet, bestimmte Charpy den Schmelzpunkt von 56 verschiedenen Compositionen. Die Resultate wurden in dem bekannten Dreiecksschema dargestellt und hieraus wurden dann die Gleichgewichtscurven ermittelt. Das *eutektische Gemisch*, wo die Schmelze mit allen drei Metallen im Gleichgewicht ist, enthält 32 Proc. Blei, 16 Proc. Zinn und 52 Proc. Wismuth. Es hat den niedrigsten Schmelzpunkt aller möglichen Gemische. Derselbe liegt bei 96°. *R.*

Hector R. Carveth. Studie über ein Dreicomponentensystem [2]. — Die drei Componenten des untersuchten Systems waren: *Kaliumnitrat*, *Natriumnitrat* und *Lithiumnitrat*; sie sind dadurch ausgezeichnet, dafs sie weder Mischkrystalle noch Doppelsalze zu bilden im Stande sind. Bestimmt wurden eine gröfsere Anzahl von *Schmelzpunkten der drei binären Systeme* (KNO_3 –$NaNO_3$; $NaNO_3$–$LiNO_3$; $LiNO_3$–KNO_3), sowie des ternären Systems. Der *Schmelzpunkt von Kaliumnitrat* wurde bei 337° (corr.) gefunden; der des Natriumnitrats bei 308°; und der des Lithiumnitrats bei 253°. — Das *eutektische Gemisch* von 54,5 Proc. KNO_3 und 45,5 Proc. $NaNO_3$ schmilzt bei 218°; für das System KNO_3–$LiNO_3$ liegt der eutektische Punkt mit 66 Proc. KNO_3 und 34 Proc. $LiNO_3$ bei 129°; für $NaNO_3$–$LiNO_3$ endlich liegt er mit 53 Proc. $NaNO_3$ und 47 Proc. $LiNO_3$ bei 204°. Das ternäre eutektische Gemisch schmilzt bei etwa 119°. Jeder binäre eutektische Punkt wird durch Zusatz der dritten Componente erniedrigt. — Das Zahlenmaterial wird zur Construction einer Reihe von Schmelzpunktscurven sowie einiger Isothermen benutzt. Die letzteren bestehen (im Dreiecksdiagramm) oberhalb 218° aus drei getrennten Zweigen, zwischen 218 und 204° aus zwei zusammenstofsenden und einem getrennten Ast und unterhalb 204° aus drei zusammen-

[1]) Compt. rend. 126, 1569—1573. — [2]) J. physic. Chem. 2, 209—228.

stofsenden Aesten, die sich bei 129° zu einem geschlossenen Dreieck vereinigen. — Bei der Berechnung der *Molekulargewichte der Einzelsalze* aus den *Schmelzpunktsdepressionen*, die sie bei den anderen Componenten verursachen, wurden durchweg niedrigere Zahlen gefunden, als dem einfachen Molekulargewicht entspricht; trotzdem glaubt der Verfasser, dafs man in gewissen Fällen den Schmelzpunkt auch bei anorganischen Salzen zur Analyse verwenden kann. Zum Schlufs werden an einer Reihe von der Literatur entnommenen Beispielen die Vortheile des Dreieckdiagramms aus einander gesetzt und dessen Anwendung empfohlen. *Kpl.*

J. F. Snell. Kaliumchlorid in wässerigem Aceton [1]. — Bei einer gröfseren Anzahl von Gemischen zweier Flüssigkeiten, die an und für sich in jedem Verhältnifs mischbar sind (Alkohol-Wasser, Aceton-Wasser u. s. w.), kann bei Zusatz von Salzen Schichtbildung auftreten, und zwar wirken sehr zahlreiche Salze in analoger Weise. Dies Verhalten zeigt sich auch im System Wasser-Aceton-Kaliumchlorid, das in der vorliegenden Abhandlung eingehend untersucht wird. Zunächst wurden für Flüssigkeiten mit einem Acetongehalt von 30 bis 80 Proc. bei wechselndem Gehalt an Kaliumchlorid die Temperaturen festgestellt, bei denen die Bildung zweier Schichten auftritt; die analogen Temperaturen wurden auch für die an Kaliumchlorid *gesättigten* Lösungen festgestellt. Hierdurch wird die Fläche nebst Grenzcurve festgelegt, die die Gleichgewichte mit zwei Schichten darstellen; der Verfasser bezeichnet diese Fläche als „dinerische“ [2]. Die Gleichgewichte in dem genannten System finden nach niederen Temperaturen hin ihr Ende in den verschiedenen kryohydratischen Punkten. Auch bei gewöhnlicher Temperatur können noch nicht zwei Schichten auftreten; die Isothermen repräsentiren demnach in diesem Gebiet die Löslichkeit des Kaliumchlorids in Wasser-Acetongemischen von 0 bis 100 Proc. Aceton. Die niedrigste Temperatur, bei der überhaupt Schichtbildung eintreten kann (Faltenpunkt der dinerischen Fläche), liegt bei 32,5°; die Zusammensetzung der Flüssigkeit ist hier: 43 Proc. Wasser — 50 Proc. Aceton — 7 Proc. Kaliumchlorid. Bei allen höheren Temperaturen, bis 149°, kann Schichtbildung eintreten; die convexe Seite der dinerischen Fläche liegt (im Dreiecksdiagramm) der Wasser-Acetonseite zugekehrt. Wahrscheinlich ist es, dafs beim stärkeren Erhitzen die zwei Schichten sich wieder zu einer homogenen Flüssigkeit vereinigen,

[1] J. physic. Chem. 2, 457—491. — [2] Abgeleitet von δι und νηρός.

doch ist dies nicht sichergestellt. — Besonders eingehend wurden untersucht die Isothermen von 40 und 50°. Bei 40° läfst sich durch hinreichenden Acetonzusatz in wässerigen Chlorkaliumlösungen von 5 bis 21,5 Proc. Salzgehalt Schichtbildung hervorrufen; bei 50° erweitern sich diese Grenzen. — Die Theorie des Systems Wasser-Aceton-Kaliumchlorid wird vom Verfasser an Hand einer Projectionszeichnung des die Gleichgewichte veranschaulichenden dreiseitigen Prismas entwickelt, wobei vielfach auf andere früher behandelte Systeme Bezug genommen wird. *Kpl.*

Norman Dodge und L. C. Graton. Alkohol, Wasser und Kaliumnitrat [1]). — Alkohol und Wasser mischen sich in allen Verhältnissen; fügt man jedoch Kaliumnitrat hinzu, so tritt bei höheren Temperaturen *Schichtbildung* ein, die sich durch wolkige Trübung der Flüssigkeit zu erkennen giebt. Die Temperatur der Schichtbildung wurde für verschiedene Alkoholconcentrationen bestimmt. Kaliumnitrat war stets im Ueberschufs vorhanden.

Der wässerige Alkohol enthielt Proc. [2]) Alkohol	Temperatur der Schichtbildung	Der wässerige Alkohol enthielt Proc. Alkohol	Temperatur der Schichtbildung
13,1	106,0°	57,8	86,0°
24,9	82,5	64,7	91,0
35,1	80,0	74,9	105,0
44,8	80,5	84,9	144,0

Das Temperaturminimum der Schichtbildung liegt bei ca. 39 Proc. Alkohol. — Das Auftreten der Trübung ist nur schlecht zu beobachten. Bei einem 35 proc. Alkohol tritt bei Gegenwart von überschüssigem Kaliumnitrat und *Kaliumchlorid* bereits bei 65,5° Schichtbildund ein. — Alle Beobachtungen wurden im zugeschmolzenen Rohr ausgeführt. Die obige Tabelle ist durch ein Diagramm wiedergegeben. *Kpl.*

Hamilton P. Cady. Naphtalin und wässeriges Aceton [3]). — Es wurden die Temperaturen festgestellt, bei denen im System: Naphtalin, Wasser, Aceton die Bildung zweier flüssiger Schichten stattfindet. Die Zahlen müssen im Original nachgesehen werden. *Kpl.*

F. A. H. Schreinemakers. Gleichgewichte in Systemen von drei Componenten, wobei zwei flüssige Phasen auftreten

[1]) J. physic. Chem. 2, 498—501. — [2]) Gewichtsprocente. — [3]) J. physic. Chem. 2, 168—170.

können. III[1]). — Die theoretischen Untersuchungen des Verfassers über Systeme dreier Componenten mit zwei flüssigen Phasen hatten sich bisher nur auf *die* Fälle erstreckt, wo *eine* der Componenten als *feste* Phase auftritt; in der vorliegenden Abhandlung werden nun in ausführlicher Weise auch diejenigen Fälle an Hand von graphischen Darstellungen erörtert, wo *zwei* der vorhandenen Componenten als feste Phasen auftreten. — Des Weiteren behandelt der Verfasser graphisch und thermodynamisch (nach der Methode von Lorentz) den *Einfluſs von Fremdkörpern auf die „Uebergangstemperatur“* eines festen Körpers A in die flüssige Componente B (Temperatur, bei der festes A neben einer Lösung von A in B und von B in A auftritt). Es ergiebt sich der Satz: Die Umwandlungstemperatur wird durch Zusatz einer dritten Componente erhöht oder erniedrigt, je nachdem diese sich mehr in der verdünnten oder mehr in der concentrirten Schicht löst. So z. B. kann im System *Bernsteinsäurenitril-Wasser* durch Zusatz von — in der wässerigen Schicht leichter löslichen — Kochsalz die Uebergangstemperatur des ersteren von 18,5° auf 29° erhöht werden. — Auch kryohydratische Temperaturen in Gegenwart zweier flüssiger Schichten können als Uebergangstemperatur im obigen Sinne betrachtet und nach der mitgetheilten Regel behandelt werden (System: Wasser-Aether-Nitril). *Kpl.*

H. A. Lorentz. Verallgemeinerung der in vorstehender Abhandlung mitgetheilten Betrachtung über den Einfluſs von Fremdkörpern auf die Umwandlungstemperatur[2]). — Die rein thermodynamischen Ausführungen, die an den vom Verfasser ausgearbeiteten und von Schreinemakers (vgl. das vorstehende Ref.) mitgetheilten specielleren Fall des genannten Problems anknüpfen, sind im Auszuge nicht wiederzugeben. *Kpl.*

F. A. H. Schreinemakers. Gleichgewichte im System Wasser, Aether und Bernsteinsäurenitril[3]). — Das hier untersuchte System von Wasser, Aether und Bernsteinsäurenitril ist dadurch ausgezeichnet, daſs innerhalb eines bestimmten Temperaturintervalls drei flüssige Phasen neben einander auftreten können. Als Grundlage für das Studium desselben dienten die drei Systeme je zweier Stoffe: Wasser und Aether, Wasser und Nitril sowie Aether und Nitril, von denen das erste von Klobbie, das zweite früher vom Verfasser untersucht worden war. Im dritten System ergab sich bei ca. 33° ein *Quadrupelpunkt*, in dem die Reaction $N + L_E \rightleftarrows L_n$

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 25, 305—331; vgl. JB. f. 1897, S. 155, 157. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 25, 332—336. — [3]) Daselbst. S. 543—567.

stattfindet. (Hier, wie überall später, bedeutet N festes Nitril, L_E, L_n, L_w die Lösungen, die den jeweilig gröfsten Gehalt an Aether, Nitril oder Wasser besitzen.) In dem Dreicomponentensystem besteht bei -30^0 das Gleichgewicht zwischen den Phasen $N +$ Eis $+ L_E$ (die Dampfphase ist hier wie im Folgenden stets fortgelassen), welches bei Abkühlung sein Ende findet, wenn sich fester Aether ausscheidet (ca. -120^0). Beim Erwärmen besteht das genannte Gleichgewicht bis zu einem bei $-4,5^0$ liegenden Quintupelpunkt mit den Phasen Eis $+ N + L_E + L_w$, wo also *zwei* flüssige Phasen auftreten mit der Zusammensetzung:

$L_E =$ 6,3 Mol. H_2O; 90,1 Mol. Aether; 3,5 Mol. Nitril
$L_w =$ 95,5 Mol. H_2O; 3,3 Mol. Aether; 1,1 Mol. Nitril.

Bei Wärmezufuhr findet hier folgende Umwandlung statt: Eis $+ N + L_E \longrightarrow L_w$. Auf die nach tieferen Temperaturen verlaufende Curve $N +$ Eis $+ L_E$ stofsen hier die drei nach höheren Temperaturen sich fortsetzenden Gleichgewichtscurven: I. Eis $+ N + L_w$; II. Eis $+ L_E + L_w$; III. $N + L_E + L_w$, von denen I im kryohydratischen Punkt von Wasser und Nitril bei $-1,2^0$ endigt. Das Gleichgewicht III endigt zwischen 1 und 2^0 in einem neuen Quintupelpunkt mit den Phasen $L_E + L_w + L_n + N$; es tritt also eine dritte flüssige Schicht (L_n) auf, indem bei Wärmezufuhr die Reaction $N + L_E + L_w \longrightarrow L_n$ erfolgt. In diesem Quintupelpunkt haben die flüssigen Phasen folgende Zusammensetzung:

$L_E =$	7,5 Mol. H_2O;	87,5 Mol. Aether;	4,8 Mol. Nitril
$L_w =$	95,1 „ „	3,1 „ „	1,6 „ „
$L_n =$	27,9 „ „	16,4 „ „	55,6 „ „

Nach höheren Temperaturen sind — je nach den Mengenverhältnissen — die folgenden drei Gleichgewichte möglich:

I. $N + L_E + L_n$ (Endpunkt 33^0),
II. $N + L_w + L_n$ (Endpunkt $18,5^0$),
III. $L_E + L_w + L_n$ (Endpunkt $56,5^0$).

Quantitativ liefs sich das Dreischichtengleichgewicht III nur bis ca. 30^0 bestimmen; über seinen Endpunkt bei $56,5^0$ gaben qualitative Versuche Aufschlufs. Bemerkenswerth ist, dafs bei III. L_w stets die untere, L_n die mittlere und L_E die obere Schicht bildet. Oberhalb $56,5^0$ werden L_w und L_n identisch und dann sind nur noch zwei Schichten möglich. An diese allgemeine Uebersicht schliefst sich die genaue Besprechung der einzelnen Isothermen an, die jedoch nur an Hand der mitgetheilten Diagramme verständlich ist und deswegen ebenso wie das grofse Zahlenmaterial über die Zusammensetzung der flüssigen Phasen im Original nachgesehen werden mufs. Zum Schlufs theilt der Verfasser eine

Projection des körperlichen Gebildes mit, das die vollständige Uebersicht über die besprochenen Gleichgewichtsverhältnisse ermöglicht. *Kpl.*

F. A. H. Schreinemakers. Gleichgewichte im System: Wasser, Benzoësäure und Bernsteinsäurenitril [1]). — Bei zweien der drei Systeme zweier Componenten, die sich aus den im Titel genannten Stoffen bilden lassen, können *zwei* flüssige Schichten auftreten, doch liegen die Temperaturintervalle, bei denen dies geschieht, von einander getrennt. Im System W–N [2]) tritt nämlich zwischen 18,5 und 56,5° Schichtbildung auf, was für W–B erst zwischen 95 und 115,5° stattfindet. A. *Gleichgewichte zweier Componenten.* Das System W–B ist von Alexejeff, das System W–N vom Verfasser früher besprochen worden. Im System B–N tritt keine Schichtbildung auf; der gemeinschaftliche Schmelzpunkt liegt unterhalb 47°; von hier gehen nach höheren Temperaturen die Gleichgewichte Lösung $+ N$ und Lösung $+ B$ aus, die in den Schmelzpunkten von N (54,5°) und B (120°) enden. B. *Gleichgewichte dreier Componenten.* Geht man von dem System der drei festen Componenten Eis $+ B + N$ aus und erhöht die Temperatur, so tritt bei ca. — 1,2° Eisschmelzung ein und es coexistiren hier Eis $+ L + N + B$ ($L =$ Lösung). Nach höheren Temperaturen gehen von diesem Punkte drei Gleichgewichte aus, und zwar zwei Eiscurven und drittens das System $N + B + L$ [3]); die Zusammensetzung von L ist bei 0°: 98,48 Mol. H_2O, 0,04 Mol. B, 1,47 Mol. N. Diese Curve endet zwischen 11 und 12° in einem Quintupelpunkt, bei dem die Phasen $N + B + L_w + L_c$ coexistiren und bei Wärmezufuhr die Reaction $L_w + B + N \rightarrow L_c$ eintritt. (L_w ist die wässerige, L_c die concentrirtere, nitrilreichere Lösung.) Die Zusammensetzung der beiden flüssigen Schichten ist bei dieser Temperatur:

$L_w =$ 97,5 Mol. H_2O, 0,08 Mol. B, 2,4 Mol. N,
$L_c =$ 32,0 Mol. H_2O, 3,1 Mol. B, 64,9 Mol. N.

Vom Quintupelpunkt bei 11,5° gehen nach höheren Temperaturen die drei Gleichgewichte: I. $B + N + L_c$, II. $B + L_w + L_c$, III. $N + L_w + L_c$ aus. I. endigt im gemeinsamen Schmelzpunkt von N und B; III. endigt bei 18,5°; II. hat merkwürdiger Weise zwei getrennte Existenzgebiete, die von 11,5 bis 51° und von 87° bis 95° reichen. Bei 51° werden die Schichten L_w und L_c iden-

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 26, 237—254. — [2]) Im Folgenden bezeichnet W die Componente Wasser, B Benzoësäure und N das Bernsteinsäurenitril. — [3]) N und B bezeichnen stets die festen Phasen.

tisch bei einer Zusammensetzung 85 Mol. H_2O, 2,5 Mol. *B* und 12,5 Mol. *N*. Ebenso werden diese Schichten *bei fallender Temperatur* bei 87° identisch mit der Zusammensetzung 90,6 Mol. H_2O, 7 Mol. *B*, 2,4 Mol. *N*. Von den angegebenen Gleichgewichtscurven wurden eine gröſsere Anzahl Punkte bestimmt, die zur Construction der Isothermen dienten. Die letzteren werden an Hand der Diagramme eingehend besprochen und zwar besonders hinsichtlich der Uebergänge der einzelnen Isothermentypen in einander. Der Verfasser zeichnet schlieſslich noch zwei perspectivische Projectionen des die gesammten Gleichgewichte darstellenden körperlichen Gebildes. *Kpl.*

F. A. H. Schreinemakers. Gleichgewichte im System: Wasser, Alkohol und Bernsteinsäurenitril [1]. — Im System Wasser (*W*) + Bernsteinsäurenitril (*N*), sowie im System Alkohol (*A*) + Bernsteinsäurenitril kann Schichtbildung auftreten, nicht jedoch im System *W* + *A*. Das Dreicomponentensystem *W* + *A* + *N* ist im Gegensatz zu dem sonst ähnlichen System Wasser, Benzoësäure, Bernsteinsäurenitril [2] dadurch charakterisirt, daſs die Entmischungstemperaturen, d. h. das Temperaturintervall, zwischen Uebergangs- und kritischer Mischungstemperatur, wo also Schichtbildung möglich ist, zum Theil zusammen fallen. Für *W* + *N* reicht die *Entmischungstemperatur* von 18,5 bis 55,5°, für *A* + *N* von 13 bis 31°. Wenn man dem System *W* + *N* Alkohol in steigenden Mengen zusetzt, so wird die Maximaltemperatur, bei der noch Schichtenbildung erfolgen kann, herabgesetzt; diese Maximaltemperatur ist jedoch dann nicht mehr als kritische Mischungstemperatur zu betrachten, weil in ihr nicht zwei Schichten identisch werden. Setzt man zu Wasser-Alkoholgemischen, deren Alkoholgehalt zwischen 56,1 und 71,4 Proc. liegt, Nitril hinzu, so tritt überhaupt keine Schichtbildung mehr auf; diese erfolgt erst wieder bei höheren Alkoholgehalten, und zwar liegt die Maximaltemperatur der Schichtenbildung um so höher, je weniger Wasser das System enthält. Auch die Uebergangstemperaturen von *W* + *N*, sowie von *A* + *N* werden durch Zusatz von *A* resp. *W* erniedrigt. Die eingehende Besprechung der gesammten Gleichgewichte erfolgt an Hand einer Abbildung des Körpers, der dieselben darstellt. Auch die durch Verticalschnitte dieses Körpers entstehenden Isothermen werden ausführlich behandelt. *Kpl.*

John Waddell. Benzol, Essigsäure und Wasser [3]. — Es

[1] Zeitschr. physik. Chem. 27, 95—122. — [2] Vgl. d. JB., S. 215. — [3] J. physic. Chem. 2, 233—241.

sollte festgestellt werden die Aenderung der gegenseitigen Löslichkeit von Benzol und Wasser bei Zusatz von Essigsäure, oder mit anderen Worten: *die Vertheilung von Essigsäure zwischen Benzol und Wasser.* Zuerst wurde bei 25° und bei 35° die Löslichkeit von Benzol in Essigsäure ermittelt, die mit steigenden Mengen Wasser versetzt war. Die betreffenden Isothermen lassen sich nicht durch eine einfache Exponentialfunction darstellen. — Bei den weiteren Versuchen wurden bestimmte Mengen der drei Componenten vermischt und die beiden sich bei denselben Temperaturen bildenden Schichten analysirt. Es ergab sich hierbei, dafs das Verhältnifs der in Wasser gelösten Essigsäure zu der in Benzol gelösten mit zunehmender Verdünnung stetig steigt, was der Nernst'schen Theorie völlig entspricht. Ferner geht der Procentgehalt der Essigsäure in der wässerigen Schicht durch ein Maximum; und schliefslich ist auch in der dichteren (specifisch schwereren) Schicht das Verhältnifs Benzol: Wasser in der Nähe der kritischen Mischungstemperatur gröfser als 1. *Kpl.*

Chemisches Gleichgewicht. Massenwirkungsgesetz.

A. Ponsot. Irreversible isotherme Umwandlungen eines Gemisches. Entwickelung der Grundbedingung für das Gleichgewicht[1]). — Das *Gesetz von Guldberg und Waage* ist streng thermodynamisch nur zu erweisen, sobald es sich um wirkliche Gleichgewichtszustände handelt. Bei irreversiblen Verschiebungen zwischen zwei reagirenden Systemen ist demselben aber nur der Charakter einer angenäherten empirischen Beziehung zu ertheilen. Die von van 't Hoff gemachte Annahme, dafs in gasförmigen oder flüssigen Gemischen die active Masse der Componenten im Gleichgewichtszustande in beiden Systemen dieselbe sei, ist eine theoretisch nicht zu begründende, nur annähernd zutreffende Hypothese. *R.*

M. H. Pélabon. Ueber die Dissociation des Selenwasserstoffs[2]). — Bei der Bildung des *Selenwasserstoffs* aus Selen und Wasserstoff durch Erhitzen im zugeschmolzenen Glasrohr stellt die *Absorption* der beiden Gase durch das geschmolzene Selen und die Wiederabgabe beim Erkalten eine nicht zu vernach-

---

[1]) Compt. rend. 127, 49—52. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 26, 659—689.

lässigende Fehlerquelle dar. Eine eingehende Untersuchung dieser Vorgänge ergab, daſs der Selenwasserstoff stärker absorbirt wird als der Wasserstoff und daſs es daher nothwendig ist, die angewendete Selenmenge so klein wie möglich zu wählen, damit nicht die Zusammensetzung des Gasgemenges durch die Absorption wesentlich gestört wird. Das zwischen *Selendampf*, *Selenwasserstoff* und *Wasserstoff* bei verschiedenen Temperaturen sich herstellende Gleichgewicht wurde so bestimmt, daſs nach erfolgter plötzlicher Abkühlung der zugeschmolzenen Versuchsrohre das Gasgemenge volumetrisch vor und nach Absorption des Selenwasserstoffs in Kalilauge gemessen wurde. Nur wenn die Versuchstemperatur etwa 700° überstieg, fand während der Abkühlung eine Verschiebung des Gleichgewichtes statt. Bei Temperaturen über 320° gelangte Pélabon zu derselben Zusammensetzung des Gasgemisches, gleichviel ob er von Wasserstoff und Selen oder von Selenwasserstoff allein ausging. Das *Gleichgewicht* war also hier ein echtes, eindeutig und vollständig durch die Temperatur bestimmtes. Das Verhältniſs des Selenwasserstoffdruckes zum Gesammtdrucke des Gasgemenges geht bei einer Temperatur zwischen 500 und 600° durch ein Maximum, der Selenwasserstoff zeigt also bei etwa 570° ein *Dissociationsminimum*. Die Vermehrung des Gesammtdruckes veranlaſste, daſs die Menge des nichtdissociirten Selenwasserstoffs ein wenig zunahm, um so mehr, je niedriger die Versuchstemperatur war. Aus der Verschiebung des Gleichgewichtes mit der Temperatur konnte die Bildungswärme des Selenwasserstoffs zu 17 300 g-cal. berechnet werden, während Fabre nach calorimetrischen Methoden 18 000 g-cal. erhielt. Bei Temperaturen unter 320° ist der Grenzwerth der Zusammensetzung des Gasgemisches, welches man ausgehend von Wasserstoff und Selen erhält, merklich verschieden von dem Grenzwerthe des Gasgemisches, welches man erhält, wenn man von einem an Selenwasserstoff überreichen Systeme ausgeht. Das zweite Gasgemisch ist immer viel reicher an Selenwasserstoff als das erste. Die beiden Grenzzusammensetzungen sind um so verschiedener, je niedriger die Temperatur ist. Sie nähern sich einander mit steigender Temperatur und fallen bei etwa 320° zusammen. Die hier auftretenden *„falschen Gleichgewichte“* haben eine gewisse Aehnlichkeit mit den durch Reibungshindernisse bedingten falschen mechanischen Gleichgewichten. Zum Schluſs werden eingehend die Gleichgewichtsverhältnisse besprochen, die sich in einem ungleichmäſsig an verschiedenen Stellen erwärmten Gefäſse zwischen Selen, Wasserstoff und Selenwasserstoff einstellen. *R.*

C. Hoitsema. Das Gleichgewicht $CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2$ und das Studium der Explosivstoffe[1]). — Die vier Gase Kohlenoxyd, Kohlensäure, Wasserstoff und Wasserdampf bestehen bei Temperaturen unter 600° neben einander im „*falschen Gleichgewicht*“, d. h. sie setzen sich nicht in merkbarer Menge um, weil die beiden in Frage kommenden Reactionen nur mit unmefsbar kleiner Geschwindigkeit verlaufen. Bei Zunahme der Temperatur werden bekanntlich alle Reactionen beschleunigt und so erreicht auch hier oberhalb 600° zuerst die Umsetzung $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ einen mefsbaren Betrag. In noch höheren Temperaturen mufs auch die Gegenreaction eintreten und es mufs sich dann ein wirkliches chemisches Gleichgewicht ausbilden. Einiges Material zum Studium desselben liefern die von Macnab und Ristori[2]) angestellten Messungen über die Zusammensetzung der bei der Zersetzung verschiedener Explosivstoffe entstehenden Gase. Wenn man annimmt, dafs bei der hohen Explosionstemperatur ein wirkliches Gleichgewicht bestanden und dafs sich dasselbe bei der nachfolgenden Abkühlung nicht verschoben hat, so kann die Gleichgewichtsconstante K aus der Zusammensetzung des entstandenen Gasgemisches berechnet werden. Da von Macnab und Ristori auch die Wärmeentwickelung bei den einzelnen Versuchen gemessen war, so konnte die *Explosionstemperatur* gefunden werden, indem die Formel von Le Chatelier und Mallard eine annähernde Berechnung der specifischen Wärmen der Gase bei diesen Temperaturen gestattete. Für die Gleichgewichtsconstante ergaben sich genügend übereinstimmende Werthe, die mit der Temperatur ersichtlich ansteigen. Die Versuche von Macnab und Ristori schliefsen sich den bekannten Messungen von Horstmann übrigens gut an. Die Gleichgewichtsconstante scheint bei etwa 2670° ein Maximum zu erreichen, was auf einen Zeichenwechsel der Wärmetönung bei dieser Temperatur schliefsen läfst. Aus den specifischen Wärmen konnte das Maximum für 2825° etwa ermittelt werden, was in Anbetracht der verschiedenen Vernachlässigungen (Dissociation der Kohlensäure und des Wasserdampfes) mit obiger Zahl gut übereinstimmt. Die untere Grenze für den Eintritt eines wirklichen Gleichgewichtes dürfte etwa bei 1750° liegen. *R.*

Albert Colson. Ueber die Ursachen der gegenseitigen Verdrängung zweier Säuren[3]). — Wenn *Silbertriphosphat* oder *Silber-*

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 25, 686—698. — [2]) Proc. Roy. Soc. 56, 8. — [3]) Compt. rend. 126, 831—833.

pyrophosphat in einem abgeschlossenen Gefäfse dem Einflusse des unter Atmosphärendruck stehenden *Schwefelwasserstoffgases* ausgesetzt werden, so wird das letztere bei gewöhnlicher Temperatur (12° C.) nicht vollständig absorbirt, sondern nur so weit, bis sein Druck 125 mm beträgt. Ist dies Gleichgewicht einmal erreicht, so soll — nach der Beobachtung des Verfassers — auch eine Vermehrung des Druckes um 60 mm die Reaction nicht weiter beeinflussen. Eine Erhöhung der Temperatur dagegen veranlafst sofort die vollständige Absorption des Schwefelwasserstoffs unter Bildung von schwarzem Schwefelsilber. Ebenso findet bei genügend niedrigen Temperaturen die Reaction nur in begrenztem Mafse statt, wenn der Schwefelwasserstoff von vornherein unter einem geringeren Drucke steht. Die Bildung einer weitere Einwirkung verhindernden Schutzschicht schien durch die Versuchsanordnung ausgeschlossen. Wird ein Metallchlorid mit einer freien Säure behandelt, so findet eine Entwickelung von Salzsäuregas statt, das Schwefelwasserstoffgas im Gegentheil wird von trockenen Metallsalzen absorbirt. Die erstere Reaction verläuft endothermisch, die zweite stark exothermisch, in beiden Fällen aber wird die Umsetzung durch eine Erhöhung der Temperatur befördert, während diese in niederen Temperaturen verlangsamt wird, sogar zum Stillstand kommt. Es scheint also gewifs, dafs die Temperatur der wesentlichste Factor bei diesen Umsetzungen ist. *R.*

Albert Colson. Einflufs der Temperatur auf chemische Reactionen[1]. — Wie früher die Einwirkung des *Schwefelwasserstoffs* auf die Silberphosphate (vgl. vorstehendes Referat), so wurde hier die Umsetzung desselben mit *Zinkorthophosphat* untersucht. Auch hier wird die Reaction, die in niederen Temperaturen fast gar nicht stattfindet, durch die Temperaturerhöhung bedeutend befördert. Bei 160° ist die Reactionsgeschwindigkeit etwa doppelt so grofs wie bei 100°. Der *Einflufs des Druckes* äufserte sich hier in der Weise, dafs die vom Schwefelwasserstoff durch das Zinkphosphat zersetzte Quantität proportional war dem Quadrat des Druckes, unter welchem das Gas stand. Auch beim *Kupferorthophosphat* wurde die Umsetzung durch eine Temperaturerhöhung wesentlich beschleunigt, sie war hier indessen auch bei niederen Temperaturen schon lebhafter als in den anderen Fällen. Colson hatte die Vermuthung, dafs dies Verhalten vielleicht in einer Beziehung zur Menge der in Freiheit gesetzten Reactions-

[1]) Compt. rend. 126, 1136—1138.

wärme stehen könnte. Eine directe calorimetrische Messung ergab aber, dafs gerade umgekehrt bei Zersetzung der Silbersalze die Wärmetönung gröfser ist als bei den Kupfersalzen und Zinksalzen. Sie betrug für 1 g-Mol. Silberpyrophosphat 44 cal., für Kupferpyrophosphat nur 25 cal., für die Orthophosphate 44,5 und 27 cal. Eine gröfsere Wärmetönung kann also nicht als Grund dafür in Betracht kommen, dafs der Schwefelwasserstoff die Kupfersalze leichter als die Silbersalze zersetzt. *R.*

Albert Colson. Ueber Reactionszonen [1]. — Bei dem Gleichgewicht zwischen *Calciumcarbonat*, *Calciumoxyd* und *freier Kohlensäure*, das von Druck und Temperatur abhängig ist, nimmt Colson die Existenz einer *kritischen Temperatur* an, analog wie solche für die Verflüssigung der Gase existirt. Sie würde der maximalen Temperatur entsprechen, die bei der directen Vereinigung beider Componenten erreicht werden kann. Bei homogenen Gleichgewichten, z. B. bei den Zersetzungen der Chlorhydrate des NH_3 und noch besser des PH_3 würde sich der kritische Zustand vielleicht experimentell verwirklichen lassen, der entsprechende Druck der beiden Componenten würde hier die Hälfte des chemisch-kritischen Druckes betragen. Analog den Uebersättigungserscheinungen ist es möglich, durch schnelle Abkühlung des Systems einen Zustand der *Ueberdissociation* zu erreichen, in welchem die Rückbildung des Calciumcarbonats u. s. w. nicht so weit vor sich geht, als dem Gleichgewicht entsprechen würde. Aus dieser „passiven Reactionszone" kann das System nur durch Temperaturerhöhung in einen Gleichgewichtszustand zurückgebracht werden. Es scheint, dafs ein solch passiver Zustand auch bei den Umsetzungen des Schwefelwasserstoffs mit Silbersalzen vorliegt. *R.*

A. Ogg. Ueber das chemische Gleichgewicht zwischen Amalgamen und Lösungen [2]. — Zwischen dem *Silberamalgam* und den in einer darübergeschichteten Salzlösung befindlichen Silber- und Mercuroionen stellt sich ein Gleichgewicht her durch Auflösung resp. Ausfällung der Metalle, das nach der Nernst'schen osmotischen Theorie der elektromotorischen Kräfte durch eine Formel ausgedrückt werden kann. Diese Beziehung wird eine andere, je nachdem die *Mercuroionen* als einatomig, $\overset{+}{Hg}$, oder als zweiatomig, $\overset{+}{Hg}-\overset{+}{Hg}$, angenommen werden. Durch Variation der Concentration der Mercuroionen in der Lösung stellte Ogg fest, dafs nur die zweite Annahme den Thatsachen entspricht, dafs also die

[1]) Compt. rend. 126, 1505—1508. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 27, 285—311.

Formel des Mercuronitrats nicht $HgNO_3$, sondern $Hg_2(NO_3)_2$, zu schreiben ist. Dasselbe Resultat wurde erhalten durch experimentelle Verfolgung des Gleichgewichts zwischen metallischem Quecksilber und Mercurisalzlösungen. Auch die Messung der elektromotorischen Kräfte zwischen verschieden concentrirten Mercuronitratlösungen liefs die Zweiwerthigkeit der Mercuroionen erkennen. Endlich konnte noch die von Ostwald zuerst angegebene Methode angewendet werden, aus der Zunahme der molekularen Leitfähigkeit mit der Verdünnung auf die Werthigkeit der Ionen zu schliefsen. Bei dem einwerthigen $AgNO_3$ nimmt dieselbe von der Verdünnung $^1/_5$-normal bis $^1/_{250}$-normal um 27 Proc. zu, bei dem Mercuronitrat aber in demselben Intervall um 34 Proc., gerade wie bei dem zweiwerthigen Bleinitrat. Eine Folge hiervon ist, dafs die elektromotorische Kraft von Silber und Quecksilber gegen ihre Lösungen sich mit der Verdünnung derselben in anderer Weise ändert. Das bei gröfseren Concentrationen weniger edle Quecksilber wird in verdünnten Lösungen edler als Silber, die galvanische Kette $Ag \mid AgNO_3 \mid Hg_2(NO_3)_2 \mid Hg$ kehrt zwischen $^1/_5$- und $^1/_{10}$-Normalgehalt der Lösungen das Vorzeichen ihrer elektromotorischen Kraft um. Die von anderen Autoren bestimmte Gefrierpunktserniedrigung in Mercuronitratlösungen weist auf eine Analogie mit Bleinitrat und Calciumnitrat, also die Zweiwerthigkeit der Mercuroionon hin. Die *Zusammensetzung des festen Silberamalgams*, konnte indirect nach zwei Methoden bestimmt werden. Einmal nach dem von Müller-Erzbach angegebenem Verfahren, die Verdunstungsgeschwindigkeit des Quecksilbers aus dem Amalgam im Vacuum zu messen. Die Curve dieser Geschwindigkeiten zeigte zwei Knicke, welche auf die Existenz von Amalgamen der Form Ag_3Hg_4 und $AgHg$ schliefsen liefsen. Dann wurde Quecksilber aus einem Gemisch festen und flüssigen Amalgams im Vacuum zu festem Silber überdestillirt, so lange bis Gewichtsconstanz eintrat. Dies war der Fall, als das Massenverhältnifs der Metalle der Formel Ag_3Hg_4 entsprach. Sehr bemerkenswerth ist ferner die Beobachtung, dafs die Zersetzungsspannung einer gemischten Silbernitrat- und Mercuronitratlösung niedriger ist, als die der reinen Lösungen gleicher Concentration, das Amalgam ist demnach edler, als die beiden Metalle in reinem Zustande. *R.*

Arthur Croft Hill. Umkehrbare Hydrolyse durch Fermente[1]). — Der Verfasser beschäftigt sich mit der Frage, ob die

[1]) Chem. Soc. J. 73, 634—658.

Umwandlung der hochmolekularen Zuckerarten, im speciellen Falle die *Hydrolyse* der *Maltose* in 2 Mol. *Dextrose* eine *umkehrbare chemische Reaction* ist, oder nicht. Das katalysirende *Enzym*, die *Maltase*, wurde aus Hefe in einer eingehend beschriebenen Weise dargestellt, sie bildet eine schwach saure, gelbliche Flüssigkeit mit 0,52 bis 0,516 Proc. Aschengehalt und 2,45 bis 3,14 Proc. Trockensubstanz. Die fermentirende Wirkung nahm mit der Zeit ab, auch durch Gegenwart von freien Basen und Säuren wurde sie erheblich herabgesetzt. Die Versuche wurden so ausgeführt, daſs die umgewandelte Zuckermenge durch Titration mit Fehling'scher Lösung und aus dem optischen Drehungsvermögen bestimmt wurde. Die nach beiden Methoden erhaltenen Resultate stimmten genügend überein. Es wurde nun gefunden, daſs die Hydrolyse durch die Anwesenheit von Dextrose bedeutend verlangsamt wurde, um so mehr, je höher die Gesammtconcentrationen waren. Hieraus zog Croft Hill den Schluſs, daſs die Hydrolyse nicht vollständig verläuft, sondern sich einem *Gleichgewichtszustande* annähert. Im Einklang hiermit stand die Beobachtung, daſs eine Lösung von Dextrose durch das Enzym in Maltose zurückverwandelt wird, wie durch die erwähnten beiden analytischen Methoden und auſserdem durch Ueberführung der entstandenen Maltose in das *Maltosazon* direct erwiesen werden konnte. Die von beiden Seiten erreichten Gleichgewichtszustände waren identisch. Bei den nachfolgenden Zuckerconcentrationen betrug die Menge der gebildeten Glucose (bei 30° C.):

40 Proc. Zucker	84 Proc. Glucose
20 " "	90,5 " "
10 " "	94,5 " "
4 " "	98 " "
2 " "	99 " "

In anderen Fällen scheinen ähnliche Verhältnisse vorzuliegen; doch ist es ungewiſs, ob der Gleichgewichtszustand hier experimentell nachweisbar sein wird, da er nur bei sehr concentrirten Lösungen sich merklich von der völligen Umwandlung unterscheidet. *R.*

John Waddell. Die gegenseitige Umwandlung von Ammoniumrhodanid in Thioharnstoff[1]. — Die Umwandlung des *Sulfocyanammoniums* in *Thioharnstoff* ist eine reversible Reaction. Sie geht bei 110° nur langsam vor sich, mit meſsbarer Geschwindigkeit erst in höheren Temperaturen. Waddell unternahm seine

[1]) J. physic. Chem. 2, 525—535.

Versuche bei 152 bis 153° und bei 160 bis 161°. Die Menge des Rhodanids konnte durch Titration mit Silbernitrat bestimmt werden, die Menge des Thioharnstoffs durch Zersetzung desselben mittelst ammoniakalischer Silberlösung zu Silbersulfid und Cyanamid, welches letztere mit Silbernitrat eine gelbe Fällung ergiebt. Beide Nachweismethoden sind aber nicht sehr scharf ausführbar, wodurch die Sicherheit der erhaltenen Zahlen natürlich beeinträchtigt wird. Es konnte aber trotzdem sehr wahrscheinlich gemacht werden, dafs die beiden Reactionen nach dem monomolekularen Typus verlaufen. Der von beiden Seiten übereinstimmend erreichte Gleichgewichtszustand trat ein, wenn bei 152° 21,2 Proc., bei 161°, wenn 20,9 Proc. Thioharnstoff gebildet war. *R.*

Wilder D. Bancroft. Gleichgewicht zwischen Stereoisomeren I[1]). — Im Anschlufs an die von Duhem[2]) entwickelte *Theorie der permanenten Gleichgewichte* bespricht Bancroft die verschiedenen Beziehungen, welche zwischen zwei *stereoisomeren Modificationen* derselben Substanz bestehen können. Das Gleichgewicht stellt sich entweder sofort her, oder nach Verlauf einer mefsbaren Zeit oder nur unter gewissen Bedingungen, ohne welche das System im Zustande eines „falschen Gleichgewichts“ verharrt. Der zweite Fall wird eingehend an der Hand eines Diagramms discutirt, das den Fortschritt der Umwandlung und die Temperatur in Beziehung setzt. Wenn angenommen wird, dafs nur eine einzige flüssige Phase existirt, so mufs die höher schmelzende feste Phase die stabilere sein. Sind aber zwei flüssige Phasen möglich, so können Schmelzpunkt und Gefrierpunkt der Substanz unterschieden sein und die instabile Modification kann hier den höheren Schmelzpunkt haben. Als „natürlichen“ Schmelzpunkt des Systems definirt Bancroft diejenige Temperatur, bei welcher das System schmelzen würde, wenn das Gleichgewicht sofort erreicht wäre. *R.*

Wilder D. Bancroft. Gleichgewicht zwischen Stereoisomeren II[3]). — Wird dem System eine dritte Substanz zugesetzt, welche mit keiner der beiden stereoisomeren Formen eine chemische Verbindung bildet, so kann der Fall eintreten, dafs beide Modificationen ihre Beständigkeiten tauschen. Gleichviel ob die Umwandlung der Modificationen unter positiver oder negativer Wärmetönung erfolgt, in jedem Falle hat das System dann einen stabilen vierfachen Punkt, bei dem die Existenz der instabilen

---

[1]) J. physic. Chem. 2, 143—158. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 22, 545; 23, 193, 497; JB. f. 1897, S. 338. — [3]) J. physic. Chem. 2, 245—255.

Phase im festen Zustande ausgeschlossen ist, und einen instabilen, bei welchem beide Modificationen, der fremde Körper, Flüssigkeit und Dampf neben einander im Gleichgewicht bestehen. Erfolgt die Umwandlung der stabilen Form in die labile unter Wärmeaufnahme, so liegen beide Quadrupelpunkte sich sehr nahe und dieser Fall bildet dann den Uebergang zu solchen Systemen, wo der Wechsel in der Stabilität durch fremde Zusätze eintritt. Die bisher instabile Form wird entweder für sich allein oder in Verbindung mit dem fremden Körper oder mit der anderen Modification zusammen zum stabileren System. *R.*

B. Kuriloff. Gleichzeitige Einwirkung des Massenwirkungsgesetzes und der Phasenregel. Betheiligung des Lösungsmittels in der chemischen Reaction [1]). — Wenn die *Gleichgewichtconstante* einer Reaction bekannt ist, die sich zwischen mehreren in einem Lösungsmittel gelösten Substanzen abspielt, so kann hieraus, wie von Nernst [2]) gezeigt wurde, die Constante derselben Reaction in einem anderen Lösungsmittel gefunden werden, wenn die *Vertheilungscoëfficienten* sämmtlicher betheiligter Stoffe zwischen beiden Lösungsmitteln bekannt sind. Es gilt dann einfach die Beziehung $K_2 = K_1 \frac{k_1}{k_2 k_3}$, wo unter den k die Vertheilungscoëfficienten zu verstehen sind. Kuriloff unterzog diesen Satz einer experimentellen Prüfung an dem Beispiele der Umsetzung von *Pikrinsäure und β-Naphtol zu Naphtolpikrat* einerseits in Wasser und andererseits in Benzol. Es wurden die beiden Reactionsconstanten K_1 und K_2 sowie die drei Vertheilungscoëfficienten bestimmt, welche thatsächlich auch in dem von der Theorie verlangten Verhältnifs zu einander standen. Ein scheinbarer *Einflufs des Lösungsmittels* auf die Reaction, der zunächst den Eindruck einer activen Betheiligung des Lösungsmittels an der Umsetzung erwecken konnte, erklärte sich dahin, dafs die elektrolytische Dissociation in Wasser eine bedeutend gröfsere ist als in Benzol; die Gleichgewichtsverhältnisse zwischen den nicht elektrolytisch dissociirten Componenten sind in Wasser und Benzol vollständig identisch. *R.*

Stanislaus Tolloczko. Zur Frage über die Löslichkeitserniedrigung [3]). *Tit.*

R. Luther. Die Knallgasdissociation des Wassers in Gemengen von Wasser und Aethylalkohol [4]). — Die elektrolytische

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 25, 419—440. — [2]) Daselbst 8, 138; 9, 345. — [3]) J. russ. phys.-chem. Ges. 30, 794—818; vgl. JB. f. 1896, S. 29. — [4]) Zeitschr. physik. Chem. 26, 317—320.

Dissociation des Wassers nimmt nach Löwenherz (1896) durch Alkohol ab. Verfasser berechnet das Verhältnifs der Knallgasdissociationsconstanten von gelöstem Wasserstoff und Sauerstoff in reinem Wasser und in Wasser-Aethylalkoholgemischen. Das Verhältnifs der activen Massen von Wasserstoff und Sauerstoff läfst sich gleich dem Verhältnifs der betreffenden Absorptionscoëfficienten setzen, da man annehmen kann, dafs die osmotischen Gesetze für die gelösten Gase auch in gemischten Lösungsmitteln gelten. Das Verhältnifs der activen Massen des Wassers wird gleich dem der Partialdrucke des Wassers gesetzt. Diese lassen sich für die gemischten Lösungen nur auf Umwegen berechnen: Aus den Gefrierpunkten von Wasser-Alkoholgemischen kennt man den Partialdruck des Wassers (gleich dem Dampfdruck des Eises) bei einer Temperatur und kann nach der Kirchhoff'schen Formel auf andere Temperaturen umrechnen. Die Werthe sind weit gröfser, als sich nach der Mischungsregel berechnet. In gesättigtem Wasserdampf von 20° sind pro Liter etwa 10×10^{-27} Mol. Wasserstoff enthalten. Die Knallgasdissociationsconstante berechnet sich demgemäfs zu 5×10^{-73}. Für den Dampf über concentrirten Alkoholwassergemischen ist die Constante gröfser. In der folgenden Tabelle bedeutet K das Verhältnifs der Dissociationsconstanten in Wasser und dem betreffenden Wasser-Alkoholgemisch.

Gem.-Proc. Alkohol	$\frac{O_{Alk.}}{O_{H_2O}}$	$\frac{H_{Alk.}}{H_{H_2O}}$	$\frac{H_2O_{Alk.}}{H_2O_{H_2O}}$	K
0	1	1	1	1,0
10	0,93	0,74	0,984	0,52
20	0,87	0,63	0,918	0,39
30	0,87	0,58	0,871	0,39
40	1	0,79	0,879	0,88
50	1,17	1,05	0,822	1,9
60	1,50	1,21	0,789	3,5
70	1,70	1,58	0,780	7,0
80	1,90	2,32	0,689	21
90	4,33	3,05	0,412	238

W. A. R.

R. A. Lehfeldt. Bemerkung über die Dissociation des Wassers[1]. — Aus der Angabe von Luther (s. vorst. Arbeit), dafs in einem Liter bei 20° gesättigten Wasserdampfes 10.10^{-27} Gramm-

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 27, 94.

molekeln Wasserstoff vorhanden sind, folgt, dafs erst in 80 Litern 1 Mol. sich befindet. Es ist unmöglich, sich einen Effect vorzustellen, der von Molekeln herrühren sollte, die so weit von einander entfernt sind. Zu solchen vollkommen bedeutungslosen Schlüssen gehört auch z. B. die Berechnung der Lösungstension des Palladiums. *W. A. R.*

G. Platner. Ueber Hydrolyse und Katalyse[1]. — Die *hydrolytische Spaltung* der Salze in die freie Basis und Säure unter Aufnahme der Elemente des Wassers ist bei den Verbindungen des Arsen, Antimon, Zinn, Wismuth u. s. w. seit langer Zeit bekannt, da sie hier in ausgedehnter Weise erfolgt. Auch bei den Salzen anderer Metalle wird eine geringe Hydrolyse eintreten, die trotz ihrer Geringfügigkeit die Erklärung für eine Reihe von Umsetzungen abgeben kann. So dürfte die bei Einwirkung von *Quecksilber* und besonders *Magnesium* auf Metallsalze unter Freiwerden von Wasserstoff und Bildung von Magnesiumhydroxyd auf eine sich folgendermafsen abspielende Reaction zurückzuführen sein: $Mg + [Mg(OH)_2 + 2HCl] = Mg(OH)_2 + MgCl_2 + H_2$, d. h. also, das Metall setzt sich mit der durch Hydrolyse des $MgCl_2$ frei gewordenen Salzsäure um. Auch die Einwirkung von Kaliumchlorat auf die Lösungen leicht reducirbarer Salze, wie z. B. Zinnchlorid, beruht vermuthlich darauf, dafs aus $KClO_3$ sich mit den Producten der Hydrolyse basische Salze bilden, im Falle des Zinnchlorids unter Freiwerden von Chlor aus der Salzsäure. Analog wirkt $KClO_3$ auf Eisenchlorürlösungen ein. Eine Art von *Katalyse* scheint vorzuliegen bei der Auslösung der Reaction zwischen $KClO_3$ und $KMnO_4$ durch einen geringen Zusatz von $MnCl_2$. Es scheint, dafs die Umsetzung in folgenden beiden Phasen verläuft:

$$2KClO_3 + 3MnO_2 = MnCl_2 + 2KMnO_4 + 4O,$$
$$MnCl_2 + 2KMnO_4 = 2KCl + 3MnO_2 + 2O,$$

d. h., das continuirlich gebildete MnO_2 wird durch das $KClO_3$ stets wieder in $MnCl_2$ und $KMnO_4$ zurückverwandelt. Auch die Bildung von Berlinerblau aus Ferricyankalium und Ferrichlorid bei Gegenwart von $KClO_3$ ist durch eine vorangehende Reduction des $K_6Fe_2Cy_{12}$ zu erklären, die nach dem Schema erfolgen würde: $K_6Fe_2Cy_{12} + 2KClO_3 + Fe_2Cl_6 + 3H_2O = 2K_4FeCy_6 + Fe_2(OH)_6 + 8Cl + 3O$. Auch die Einwirkung mancher Oxyde auf Hypochlorite, z. B. von Kobalthydroxyd auf Chlorkalk, dürfte sich in ähnlicher Weise durch katalytische Vorgänge erklären, indem sich hier z. B. aus der freien unterchlorigen Säure etwas $CoCl_2$ unter

[1]) Elektrochem. Zeitschr. 4, 218—222.

Abgabe von Sauerstoff bildet, das durch $Ca(OH)_2$ übergeht in $Co(OH)_2$ und durch den O_2 wieder oxydirt wird. *R.*

W. A. Smith. Ueber die stufenweise Dissociation zweibasischer organischer Säuren[1]. — Die zuerst von Ostwald[2] aufgestellten Regeln für die *Dissociation der zweibasischen Säuren* sind von Noyes[3] in folgender Weise erweitert worden: I. Die Dissociationsconstante einer zweibasischen Säure ist um so gröfser und diejenige ihres sauren Salzes ist um so kleiner, je näher die zwei Carboxyle an einander sind. II. Die Einführung neuer Gruppen in eine zweibasische Säure beeinflufst die Dissociationsconstante der Säure und ihres sauren Salzes in dem gleichen Sinne. Diese beiden Sätze konnten von Smith im Grofsen und Ganzen bestätigt werden. Bei den höheren Homologen der Oxalsäure, von der Pimelinsäure an, verschwand jedoch der im ersten Satz betonte Einflufs der Carboxyle auf einander in Folge ihrer räumlichen Entfernung. Bei allen substituirten Säuren war das zweite Wasserstoffatom schwächer als das der Muttersubstanz, nur Hydroxyl rief eine Erhöhung hervor, ferner ergab sich, dafs der zweite Noyes'sche Satz als durchgreifende Gesetzmäfsigkeit nur im Falle *analog substituirter* Säuren gültig ist. Die Bestimmung des Dissociationsgrades, d. h. der Zahl der freien H-Ionen, konnte aus gewissen Gründen nicht nach den Methoden der Leitfähigkeitsmessung oder der Ermittelung des Potentials gegen Wasserstoffelektroden ausgeführt werden. Es blieb nur die *Inversionsgeschwindigkeit des Rohrzuckers* bei 100° übrig. Dieses Verfahren wurde darum einer eingehenden experimentellen Prüfung auf seine Zuverlässigkeit unterzogen. Smith fand dabei, dafs Rohrzucker bereits in reinem Wasser bedeutend schneller invertirt wird, als der minimalen Concentration der H-Ionen nach zu erwarten wäre. Auch specifische Wirkungen der Neutralsalze wurden beobachtet, ohne dafs jedoch eine Erklärung dieses Verhaltens gegeben werden konnte. Die an Lösungen zweibasischer Säuren und ihrer sauren Salze gefundenen Resultate, d. h. die Dissociationsconstanten der ersten und zweiten Dissociation, sind in einer Tabelle zusammengestellt. *R.*

J. J. van Laar. Die allgemeine Gültigkeit des Verdünnungsgesetzes[4]. — Da das Ostwald'sche Verdünnungsgesetz

$$\left(\frac{\alpha^2}{1-\alpha}\, c = K' \text{ für binäre Elektrolyte}\right)$$

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 25, 144—177, 193—264. — [2]) Daselbst 9, 553. — [3]) Daselbst 11, 495; JB. f. 1893, S. 220. — [4]) Zeitschr. physik. Chem. 25, 79—90.

sich direct aus den thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen ergiebt, so vertritt der Verfasser die Ansicht, dafs seine Gültigkeit eine *allgemeine* sei, und dafs seine beschränkte Anwendbarkeit bei starken Elektrolyten lediglich auf die unrichtige Bestimmung des Dissociationsgrades α auf elektrischem Wege zurückzuführen sei. Dafs dem Rudolphi-van 't Hoff'schen Verdünnungsgesetz

$$\left(\frac{(\alpha\, c)^{3/2}}{(1-\alpha)\, c} = \frac{\alpha^{3/2}}{1-\alpha}\, c^{1/2} = K''\right)$$

eine über die formelmäfsige Darstellung der Versuchsergebnisse bei starken Elektrolyten hinausgehende Bedeutung nicht zukommt, geht aus der Thatsache hervor, dafs manche mit Hülfe des Rudolphi'schen Gesetzes abgeleiteten Formeln mit Versuchsdaten nicht im Einklang stehen. Berechnet man z. B. die *Lösungswärmen von Silberacetat*, *Silberpropionat*, *Silberisobutyrat* und *Orthonitrobenzoësäure* mit Hülfe des elektrisch gefundenen α-Werthes nach der aus Ostwald's Gesetz abgeleiteten Formel,

$$L_{Ostw.} = \frac{2}{2-\alpha}\, R\, T^2\, \frac{d \log s}{d\, \tau}$$

$\left(\frac{d \log s}{d\, \tau} = \text{Aenderungen der Löslichkeit mit der Temperatur}\right)$, so erhält man durchweg Werthe, die nur wenig (bei den Silbersalzen nur 5 Proc.) von den experimentell gefundenen abweichen, während die bei Anwendung der Rudolphi'schen Formel berechnete Lösungswärme weit stärkere Abweichungen giebt. — Ferner weist der Verfasser darauf hin, dafs auch Cohen[1]) zu dem Schlusse gekommen ist, dafs die elektrisch ermittelten α-Werthe unrichtig seien. Als Grund hierfür und demnach als Ursache für das scheinbare Versagen von Ostwald's Gesetz wird nun angenommen, dafs beim Stromdurchgang die Temperatur der gelösten Substanz eine erhebliche Steigerung erfährt, so dafs also unrichtige α-Werthe gefunden werden. Der Verfasser konnte nun auf rechnerischem Wege, der im Auszuge nicht wiederzugeben ist, zeigen, dafs unter dieser Annahme aus der Ostwald'schen Formel für starke Elektrolyte die Rudolphi'sche Formel herzuleiten ist, wenn noch gewisse kinetische Vorstellungen als gültig betrachtet werden. Hierdurch wäre dann erklärt, weshalb die Rudolphi-van 't Hoff'sche Formel das Verhalten starker Elektrolyte gut wiedergiebt. *Kpl.*

---

[1]) Dieser JB., S. 64.

Arthur A. Noyes. Ueber die Zuverlässigkeit der mittelst der elektrischen Leitfähigkeit bestimmten Dissociationswerthe [1]. — Der Verfasser bekämpft die im vorstehenden Referat wiedergegebenen Anschauungen van Laar's, indem er zunächst dessen „verbesserte" van 't Hoff'sche Formel als unrichtig bezeichnet und selbst mit Hülfe eines Kreisprocesses eine Beziehung zwischen Lösungswärme und Aenderung der Löslichkeit mit der Temperatur ableitet, die mit der ursprünglichen van 't Hoff'schen Formel

$$\left(\frac{L}{R T^2} = \frac{i\, d \log i s}{d T}\right)$$

identisch ist. Wenn man nach dieser Gleichung in *richtiger* Weise die Lösungswärmen für die von van Laar herangezogenen Salze mit Hülfe der Rudolphi'schen Gleichung berechnet, so erhält man wesentlich bessere Uebereinstimmung mit den Versuchsergebnissen als bei der van Laar'schen Berechnung mit Ostwald's Formel. Demnach kann die Leitfähigkeit *wohl* als Mafs des Dissociationsgrades verwendet werden, denn die Cohen'schen Folgerungen [2] aus der Aenderung der Inversionsgeschwindigkeit in Alkohol-Wassergemischen sind unzutreffend, da durch den Alkohol eine wesentliche Aenderung des Mediums stattfindet. Der van Laar'sche Erklärungsversuch für die Abweichung vom Ostwald'schen Gesetz ist ganz verfehlt, weil er eine Abhängigkeit des Dissociationsgrades von der Stromstärke bei der Leitfähigkeitsmessung bedingen würde. Schliefslich stellt der Verfasser für Kaliumchlorid und Natriumchlorid die aus den exactesten Gefrierpunktsbestimmungen und Leitfähigkeitsbestimmungen *übereinstimmend* ermittelten Dissociationscoëfficienten zusammen und weist darauf hin, dafs auch Versuche über Löslichkeitsbeeinflussung zu Dissociationscoëfficienten führen, die mit den nach der Leitfähigkeitsmethode ermittelten übereinstimmen; demnach sei die Zulässigkeit der letzteren Methode nicht zu bezweifeln. *Kpl.*

J. J. van Laar. Zurückweisung der Einwände von A. A. Noyes gegen meine Löslichkeitsformel [3]. — Der Verfasser will den Nachweis erbringen, dafs nicht ihm, sondern Noyes [4] bei seinen mathematischen Ableitungen und den Folgerungen daraus Fehler unterlaufen sind. Seinen Erklärungsversuch für die Unrichtigkeit der nach der Leitfähigkeitsmethode ermittelten Dissociationswerthe nimmt er nach Noyes' Einwand zurück. *Kpl.*

[1] Zeitschr. physik. Chem. 26, 699—670. — [2] Dieser JB., S. 64. — [3] Zeitschr. physik. Chem. 27, 337—342. — [4] Vgl. voranstehendes Referat.

A. Fock. Ueber die Dissociation in gemischten Salzlösungen[1]). — Bei der Untersuchung des Gleichgewichtes zwischen Mischkrystallen und ihrer gesättigten Lösung hatte der Verfasser früher[2]) gefunden, dafs die nach dem Vertheilungsgesetz erforderliche Constanz des Verhältnisses der Concentrationen in der flüssigen und der festen Phase nicht besteht. Dies kann nun nicht auf die Ungültigkeit des Vertheilungssatzes zurückgeführt werden, da auch das Massenwirkungsgesetz zu analogen Schlüssen führt, vielmehr ist die Annahme (Nernst), dafs in einer gemischten Lösung zweier binärer Elektrolyte mit gemeinsamen Ion die Dissociation stets — unabhängig von der relativen Menge — bei beiden gleich und gleich der Gesammtconcentration sei, fallen zu lassen. Diese Annahme führt nämlich nach des Verfassers Ansicht zu einem directen inneren Widerspruch. Giebt man sie auf, so erhält man auch eine befriedigende Erklärung für die vom Verfasser gefundene Constanz des Ausdruckes

$$\frac{c\,(1-\gamma)}{x}+\frac{c^2\,\gamma^2}{x}$$

(c = Concentration des Salzes in gesättigter Lösung der Mischkrystalle, x = Concentration in den Mischkrystallen, γ = Dissociationsconstante). *Kpl.*

C. Hoitsema. Wässerige Lösungen von zwei Salzen mit einem gleichnamigen Ion[3]). — Zur Verificirung älterer theoretischer Erörterungen[4]) über den Verlauf der Löslichkeitsisothermen zweier Salze mit gemeinsamem Ion wurden die Löslichkeiten der Systeme *Salicylsäure und Natriumsalicylat* sowie *Hippursäure und Kaliumhippurat* bestimmt. In beiden Fällen treten Doppelsalze auf, die je ein Molekül der Componenten enthalten. Beide Doppelsalze werden durch reines Wasser zersetzt. Bei 20,1° wurden folgende Löslichkeiten (in Grammmolen pro Liter) gefunden:

Salicylsäure	Natriumsalicylat	Hippursäure	Kaliumhippurat
0,0132	4,15	0,0182	3,56

Der Verlauf der Isothermen entspricht der Theorie: Die Löslichkeit der Säure nimmt bei Zusatz der ersten Antheile des Salzes ab und steigt bei weiterem Zusatz stark an. Die Isothermen sind aus drei im scharfen Winkel an einander stofsenden Stücken zusammengesetzt. *Kpl.*

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 25, 74—78. — [2]) Zeitschr. Kryst. 28, 408; JB. f. 1893, S. 186. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. 27, 312—322. — [4]) Daselbst 24, 577.

Arthur A. Noyes. Die Theorie der Löslichkeitsbeeinflussung bei zweiionigen Elektrolyten mit lauter verschiedenen Ionen[1]. — Zwei Elektrolyte *AB* und *CD* beeinflussen sich in ihrer Löslichkeit, weil sich in der Lösung durch doppelte Umsetzung *AD* und *CB* bilden. Ist nun die Löslichkeit von *AB* in reinem Wasser bekannt, so lassen sich leicht die Bedingungen für die Löslichkeit dieses Stoffes in einer Lösung von bekanntem Gehalt an *CD* aufstellen, vorausgesetzt, dafs die Dissociationsverhältnisse sämmtlicher vorkommenden Stoffe gleichfalls bekannt sind. In dieser allgemeinsten Form ist das Problem mathematisch zwar zu lösen; es wird jedoch sehr verwickelt und für die Praxis unbrauchbar. Dagegen tritt grofse Vereinfachung der Formeln auf, wenn man einen Theil der gelösten Stoffe als völlig dissociirt betrachtet. Der Verfasser stellt die vereinfachten Formeln auf für die Fälle, dafs 1. *AD* und *CB* vollständig dissociirt sind, 2. das Gleiche für *CD* und *AD* oder *CD* und *CB* gilt und 3. nur *AD* völlig dissociirt ist. Die Gültigkeit der aufgestellten Gleichungen wurde an einigen Beispielen verificirt. *Kpl.*

Arthur A. Noyes und David Schwartz. Die Löslichkeit von zweiionigen Salzen schwacher Säuren in stärkeren Säuren[2]. — Die vorliegende Untersuchung bezieht sich auf einen besonders wichtigen Fall der Noyes-Theorie der Löslichkeitsbeeinflussung[3]. Bestimmt wurde die *Löslichkeit* von *Silberbenzoat* in reinem Wasser, in Salpetersäurelösungen und in Chloressigsäurelösungen bei 25°. Die durch „Abkühlung“ (aus übersättigten Lösungen) erhaltenen Werthe sind wesentlich unsicherer als diejenigen, welche durch Erhitzen auf die Endtemperatur erhalten waren. In einem Liter Wasser sind 11,44 Millimole Silberbenzoat gelöst.

Löslichkeit des Silberbenzoats in Salpetersäure.

Concentration der Salpetersäure	Gef. Löslichkeit: Mole pro Liter	Berechnete Löslichkeit	Procentische Differenz
0,00	0,01144	—	—
0,004435	0,01395	0,01406	+ 0,78
0,008870	0,01698	0,01703	+ 0,29
0,01774	0,02324	0,02390	+ 2,76
0,02674	0,03071	0,03159	+ 2,79

[1] Zeitschr. physik. Chem. 27, 267—278. — [2] Amer. Chem. Soc. J. 20, 742—751; Zeitschr. physik. Chem. 27, 279—284. — [3] Vgl. das vorstehende Referat.

Löslichkeit des Silberbenzoates in Chloressigsäure.

Concentration der Chloressigsäure	Gef. Löslichkeit: Mole pro Liter	Berechnete Löslichkeit	Procentische Differenz
0,003935	0,01385	0,01368	— 1,24
0,00789	0,01612	0,01588	— 1,51
0,01574	0,02093	0,02117	+ 1,13

Die Werthe der dritten Spalte sind nach der Noyes'schen Theorie berechnet, sie stimmen gut mit den gefundenen überein. Die Löslichkeit des Silberbenzoates wird durch die Chloressigsäure und durch die Salpetersäure so vermehrt, dafs das Product der Concentrationen der Ag- und $C_6H_5CO_2'$-Ionen constant bleibt.

Kpl.

Arthur A. Noyes und Edward J. Chappin. Die Löslichkeit von Säuren in Lösungen von Salzen fremder Säuren[1]). — Die Löslichkeitsbestimmungen von *Benzoësäure* in *Wasser* und in *Lösungen von Natriumacetat und Natriumformiat* führten zu den folgenden Werthen:

Concentration des Natriumacetats	Ber. Löslichkeit (Mole pro Liter)	Gefundene Löslichkeit	Procentische Abweichung
0,00000	—	0,02793	—
0,01321	0,03846	0,03878	+ 0,82
0,02641	0,04783	0,04840	+ 1,19
0,05282	0,06380	0,06478	+ 1,51

Concentration des Natriumformiats	Ber. Löslichkeit (Mole pro Liter)	Gefundene Löslichkeit	Procentische Abweichung
0,01414	0,03423	0,03456	+ 0,96
0,02828	0,03858	0,03888	+ 0,77
0,05657	0.04553	0,04530	+ 0,50

Die zweite Spalte ist nach Noyes' Theorie[2]) berechnet, und zwar mit der genaueren Formel; wenig abweichende Werthe erhält man auch mit einer Formel, in der die nicht dissociirten Antheile von Natriumacetat (-formiat) und Natriumbenzoat vernachlässigt sind, wodurch bedeutende Vereinfachung eintritt. *Kpl.*

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 20, 751—756; Zeitschr. physik. Chem. 27, 442—446. — [2]) Vgl. die vorstehenden Referate.

Arthur A. Noyes und E. Harold Woodworth. Prüfung der Theorie der Löslichkeitsbeeinflussung bei dreiionigen Salzen[1]). — Zur Prüfung der Theorie der Löslichkeitsbeeinflussung durch gleichionige Salze eignet sich das *Bleijodid* seiner Schwerlöslichkeit wegen. Untersucht wurde die Löslichkeit dieses Stoffes in Wasser, sowie in Bleinitrat- und Kaliumjodidlösungen verschiedener Concentration, und zwar erfolgten die Löslichkeitsbestimmungen durch Messung der Leitfähigkeit. Unter der Voraussetzung, dafs diese Gröfse bei starken Verdünnungen additiv ist, läfst sich durch Abziehen der Leifähigkeit der zugesetzten Salze die Löslichkeit des Bleijodids berechnen. Die folgende Tabelle enthält die Endresultate.

Concentration der Ionen in den gesättigten Lösungen:

Kaliumjodid-ionen	Bleijodidionen		Bleinitrat-ionen	Bleijodidionen	
	Gef.	Ber.		Gef.	Ber.
0	0,002873	—	0	0,002873	—
0,001969	0,001770	0,001731	0,001872	0.002358	0,002366
0,002982	0,001351	0,001296	0,002837	0,002155	0,002175

Die Theorie verlangt, dafs das Product $(Pb) \times (J)^2$ constant bleibe, ohne Rücksicht auf sonst vorhandene Salze, wenn die chemischen Symbole die Ionenconcentrationen bedeuten. Die hiernach berechneten Werthe für die Bleijodidionen sind in der Tabelle mit den *gefundenen* Werthen zusammengestellt, wobei sich eine hinreichende Uebereinstimmung ergiebt. In jedem Falle zeigt sich, dafs die Löslichkeit von Bleijodid sowohl durch Bleinitrat, als auch durch Kaliumjodidzusatz herabgedrückt wird. *Kpl.*

Richard Löwenherz. Bestimmung der Dissociationsconstanten durch Löslichkeitserhöhung[2]). — I. Die neue Methode zur Bestimmung von Dissociationsconstanten beruht darauf, dafs die Löslichkeit einer Säure oder Base in Wasser erhöht wird, wenn man eine Base resp. eine Säure zusetzt. Die Löslichkeitserhöhung ist bei starken Säuren und Basen dem Zusatze proportional; sie fällt — wegen der Hydrolyse — bei schwachen oder mittelstarken Säuren und Basen geringer aus. Kennt man nun z. B. die Dissociationsconstante einer Säure, sowie ihre Löslichkeit in reinem Wasser und in einer Basenlösung von bestimmtem

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **26**, 152—158; Amer. Chem. Soc. J. **20**, 194—201. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. **25**, 385—418.

Gehalt, so läfst sich nach dem Massenwirkungsgesetze die Dissociationsconstante der betreffenden Basis berechnen, und zwar erhält man schliefslich für diese Gröfse die Beziehung:

$$k_2 = \frac{(K)^2 \times S' \times B^{\cdot}}{k_1 \times (SH) \times BOH}.$$

Hier bedeutet K die in einem Liter reinen Wassers vorhandene Anzahl dissociirter Grammmoleküle Wasser, S' und $B^{\cdot}$ die Anzahl der Säureanionen und der Basiskationen, SH und BOH die Mengen der nichtdissociirten Säure und Basis. B und BOH lassen sich aus den übrigen bekannten Gröfsen berechnen und somit erhält man die Dissociationsconstante k_2 der Basis. Arbeitet man — bei verschiedenen Basen — stets mit derselben Säure, so bleibt der Ausdruck $\frac{(K)^2}{k_1 \times SH}$ stets unverändert, wodurch sich die Rechnung vereinfacht. — Zur Prüfung der Methode wurden unter Anwendung von Zimmtsäure und Paranitrobenzoësäure die K-Werthe für *Anilin* (K_A) und *p-Toluidin* (K_T) bestimmt. Es wurde gefunden $K_A = 5{,}7 \times 10^{-10}$, $K_T = 20{,}6 \times 10^{-10}$ in Uebereinstimmung mit den nach einem neuen Verfahren berechneten Werthen von Bredig. — II. Aus der Löslichkeitserhöhung der *p-Nitrobenzoësäure* und der *p-Brombenzoësäure* ergab sich für *m-Nitranilin* $K = 4{,}2 \times 10^{-12}$ und $5{,}3 \times 10^{-12}$, für *p-Nitranilin* $K = 1{,}1 \times 10^{-12}$ und $1{,}3 \times 10^{-12}$, also ziemlich übereinstimmende Werthe. Das gleiche Verfahren liefs sich bei dem sehr schwer löslichen *o-Nitranilin* nicht anwenden; dessen Constante ergab sich jedoch aus der Löslichkeit der Base in Salzsäure verschiedener Concentration zu $K = 1{,}5 \times 10^{-14}$; die Analyse der Lösungen wurde hier colorimetrisch ausgeführt. — III. Um ohne Analyse von Lösungen die Löslichkeit eines Stoffes zu bestimmen, geht der Verfasser von bestimmten Mengen des letzteren in bekannten Mengen Wasser aus und beobachtet die Temperatur, bei der das erste Auftreten von Krystallen stattfindet. Auf diese Weise wurde ermittelt, dafs sich in 1 Liter Wasser bei 20,8° von *p-Toluidin* 7,39 Mole und von *ψ-Cumidin* bei 19,4° 1,198 Mole lösen. Von letzterem Stoffe konnte auch unter Anwendung von p-Brombenzoësäure die Constante K zu $1{,}72 \times 10^{-9}$ ermittelt werden; doch gelang es nicht, mit den zuletzt genannten Basen nach dem oben beschriebenen Principe für *Phenol* und *Resorcin* zu widerspruchsfreien Resultaten zu kommen. *Kpl.*

Reactionsgeschwindigkeiten.

Ernst Cohen. Studien über den Einflufs des Mediums auf die Reactionsgeschwindigkeit gasförmiger Systeme [1]). Erste Mittheilung. — Menschutkin und Carrara hatten (1890 und 1894) für dieselbe Reaction in verschiedenen Flüssigkeiten äufserst verschiedene Reactionsgeschwindigkeiten gefunden, ferner ist das Verhältnifs der Geschwindigkeiten zweier Reactionen in denselben Flüssigkeiten sehr verschieden. Verfasser studirt die Aenderung der Zersetzungsgeschwindigkeit eines Gases bei Zusatz indifferenter Gase. Er verwendet Arsenwasserstoff, den er nach Kooy aus As_2Zn_3 und Schwefelsäure herstellt. Die Zusatzkörper sind Wasserstoff und Stickstoff, die Arbeitstemperatur ist 310°; die Messungen der Gasdrucke werden in einem Wasserbad von constanter Temperatur ausgeführt. Eine constante Reactionsgeschwindigkeit konnte nur mit schon länger benutzten Gefäfsen, deren Wände vollkommen mit Arsen bedeckt waren, erzielt werden. Kooy hat (1893) gefunden, dafs sich die Zersetzungsgeschwindigkeit von Phosphorwasserstoff bei Wasserstoffzusatz kaum ändert. Verfasser findet beim Arsenwasserstoff ebenfalls, dafs Zusatz von Wasserstoff und Stickstoff ohne Einflufs ist. Durch sorgfältigste Reinigung der Gefäfswände konnte die Zersetzungsconstante um etwa 90 Proc. herabgesetzt werden. *W. A. R.*

A. de Hemptinne und A. Beckaert. Ueber Reactionsgeschwindigkeiten [2]). — Die von Menschutkin bereits untersuchte Umsetzung zwischen Triäthylamin und Jodäthyl bezw. Bromäthyl wurde mit Rücksicht darauf studirt, wie ein Gemisch verschiedener Lösungsmittel auf die Reactionsgeschwindigkeit einwirkt. Für viele Mischungen von zwei Lösungsmitteln ist die Differenz zwischen der gefundenen Reactionsgeschwindigkeit und der nach der Mischungsregel berechneten innerhalb der Fehlergrenzen: die berechneten Werthe sind bald kleiner und bald gröfser als die gefundenen. Wenn Lösungsmittel derselben Verbindungsreihe mit einem anderen Lösungsmittel gemischt werden, so ist die Gröfsenordnung der Differenz zwischen berechneter und beobachteter Reactionsgeschwindigkeit stets dieselbe, und die Differenz verändert sich regelmäfsig mit dem Molekulargewicht. Für Mischungen von zwei Lösungsmitteln derselben Familie ist die Differenz zwischen

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 25, 483—496. — [2]) Belg. Acad. Bull. [3] 36, 399—430.

den gefundenen und den berechneten Werthen sehr klein. Gröfsere Unterschiede beobachtet man, wenn eines der Lösungsmittel eine Hydroxylgruppe enthält. Ein Gemisch von drei Lösungsmitteln ergiebt eine Reactionsgeschwindigkeit, die von der aus der Mischungsregel berechneten viel stärker abweicht, als es bei binären Gemischen der Fall ist; doch lassen die Zahlen immerhin ersehen, dafs jeder Bestandtheil seinen Einflufs ausübt. *Hz.*

Wl. Kistiakowsky. Zur Kenntnifs des Reactionsverlaufs, speciell in Gemischen von Alkohol und Wasser [1]). — Die Gleichung einer umkehrbaren bimolekularen Reaction

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)(b - x) - k_1(c - x)(d - x)$$

ist auf die Esterbildung und -zersetzung anwendbar. Wird bei diesen Vorgängen mit so grofsen Mengen Alkohol und Wasser gearbeitet, dafs dieselben praktisch als constant angesehen werden können, so geht die obige Gleichung in die einfachere Form

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x) - k_1 x$$

über. In dieser einfachen Gestalt wurde die Geltung der Gleichung geprüft und bestätigt gefunden. Die Constanten und der Grenzwerth des gebildeten Esters sind von der Anfangsconcentration der organischen Säure unabhängig. Die Constante der Esterbildung und die der Esterzersetzung sind unter gleichen Reactionsbedingungen identisch. Ein Zusatz von anorganischen Säuren verändert die Reactionsgeschwindigkeit ungefähr proportional der Concentration. Der Einflufs der Temperatur ist sehr bedeutend. Durch organische Säuren ändert sich die Reactionsconstante in derselben Weise wie die Dissociationsgrade. Die chlorirten Essigsäuren bilden einen Uebergang von den organischen zu den anorganischen Säuren. Bei Versuchen ohne Zusatz von anorganischen Säuren tritt die Erscheinung der Autokatalyse ein. Dem Verschwinden der organischen Säuren entsprechend kann man eine Verlangsamung der Esterbildung beobachten, während die Geschwindigkeit der Esterzersetzung allmählich wächst. *Hz.*

P. Th. Muller. Ueber die Geschwindigkeit umkehrbarer Reactionen [2]). — Die von Guldberg und Waage gegebene Gleichung für eine umkehrbare monomolekulare Reaction

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **27**, 250—266. — [2]) Bull. soc. chim. [3] **19**, 337—343.

$$\frac{dx}{dt} = k(A - x) - k_1 x$$

formt der Verfasser in

$$\frac{dx}{dt} = (k + k_1)(a - x)$$

um, wobei als active Masse die umsetzbare Menge des Körpers eingesetzt und mit a bezeichnet wird. In derselben Weise geht die Gleichung einer bimolekularen Reaction

$$\frac{dx}{dt} = k(A - x)(B - x) - k_1(C + x)(D + x)$$

in

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 - k_2)(a - x)(b - x)$$

über. Man findet so für den Reactionsverlauf die einfache Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = \lambda(a - x),$$

wo λ eine Constante vorstellt. Dieser Ausdruck stellt den Reactionsverlauf ebenso gut dar, wie die älteren complicirten Gleichungen. Die Brauchbarkeit der neuen Formel wird an Beispielen nach den Versuchen von Berthelot und Péan de Saint-Gilles sowie Knoblauch nachgewiesen. *Hz.*

Osc. Knoblauch. Ueber die Verseifungsgeschwindigkeit der Ester mehrbasischer Säuren [1]. — Unter der Annahme, dafs bei der Verseifung von Estern einer mehrbasischen Säure unmittelbar das Salz der betreffenden Säure entsteht, gelingt es nicht, aus der Reactionsgleichung des Massenwirkungsgesetzes eine Geschwindigkeitsconstante zu berechnen. Dieses Verhalten spricht dafür, dafs die Verseifung nicht die directe Umwandlung des Esters in das Salz darstellt, sondern dafs sich Zwischenproducte bilden, und die Reaction stufenweise verläuft. Die Umsetzung des Bernsteinsäureäthylesters würde dann folgendermafsen vor sich gehen:

$$C_2H_4(CO_2C_2H_5)_2 + 2NaOH = C_2H_4(CO_2C_2H_5)(CO_2Na) + C_2H_5OH + NaOH,$$
$$C_2H_4(COC_2H_5)(CO_2Na) + C_2H_5OH + NaOH = C_2H_4(CO_2Na)_2 + 2C_2H_5OH.$$

Im Reactionsgemisch müssen also gleichzeitig vier Stoffe zugegen sein: Alkali, Ester, Salz der Estersäure und Salz der Bernsteinsäure. Die Zusammensetzung des Gemisches wurde durch Titration mit Barytlauge bestimmt. Die Gleichungen des Massenwirkungsgesetzes für stufenweise Reactionen hat Ostwald in seinem Lehrbuche (zweite Auflage, II. Band, II. Theil, S. 277 ff.) bereits abgeleitet.

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 26, 96—108.

Die Beobachtungsdaten stehen mit diesen Gleichungen vollständig in Uebereinstimmung und bestätigen die Annahme, dafs die Verseifung in zwei Stufen vor sich geht, und also nicht von einer, sondern von zwei Constanten entsprechend den beiden Reactionsgleichungen abhängig ist. *Hz.*

A. C. Geitel. Ueber die Zersetzung der Triglyceride durch verdünnte Säuren [1]. — Die Annahme eines Reactionsverlaufes in drei Stufen führt zu einer Anzahl von Gleichungen, deren Integration den zeitlichen Verlauf der Reaction vollkommen darstellen würde, aber noch nicht gelungen ist. Die gegebenen Gleichungen beziehen sich nicht nur auf die Verseifung der Fette, sondern auf alle bimolekularen Reactionen, die mit mefsbarer Geschwindigkeit zur Bildung oder Zersetzung von Triderivaten führen. Experimentell wurde die Verseifungsgeschwindigkeit des Mono-, Di- und Triacetins in sehr verdünnten Lösungen bestimmt und die gefundenen Werthe für die Gleichung einer monomolekularen Reaction ausgerechnet. Obgleich die Reactionsconstanten nicht sehr gut übereinstimmende Werthe ergeben, läfst sich doch ersehen, dafs die Reactionsgeschwindigkeiten des Tri-, Di- und Monoacetins sich verhalten wie 3:2:1. Unter der Annahme dieses Verhältnisses liefert der Verfasser dann eine Tabelle, welche die neben einander vorhandenen Mengen der verschiedenen Acetine zum Ausdruck bringt, und wahrscheinlich ganz allgemein den Verlauf einer hydrolytischen Verseifung darstellt. Diese Betrachtungen gelten nur für homogene Systeme; bei der Verseifung der Fette handelt es sich aber auch um in Wasser schwer lösliche Stoffe, also um heterogene Systeme. Nach Versuchen von Löwenherz über nicht mischbare Flüssigkeiten ergiebt sich, dafs auch dann die Spaltung proportional der Zeit erfolgt und zwar direct in Fettsäure und Glycerin. Die Verseifung findet nicht allein im Wasser statt, sondern, da die Fette Wasser aufnehmen, im Fette selbst. *Hz.*

Alexius von Sigmond. Die Geschwindigkeit der Maltosehydrolyse [2]. — Die Maltosehydrolyse ist eine Reaction erster Ordnung, deren Geschwindigkeitsconstante eine Exponentialfunction der Temperatur ist, ebenso wie es von Arrhenius für die Hydrolyse des Rohrzuckers nachgewiesen wurde. Die Maltosehydrolyse wird durch die Temperatur stärker befördert, als die Rohrzuckerhydrolyse. Die Anwendung verschiedener Normalsäuren bei der Rohrzucker- oder Maltosehydrolyse verändert die Temperatur-

[1] J. pr. Chem. [2] 57, 113—131. — [2] Zeitschr. physik. Chem. 27, 385—400.

constante nicht. Die Geschwindigkeitswerthe bei der Hydrolyse durch verschiedene Säuren ändern sich bei Maltose und Rohrzucker in derselben Reihenfolge. Dividiren wir die Geschwindigkeitswerthe für Maltose durch die analogen für Rohrzucker, so erhalten wir immer dasselbe constante Verhältnifs 1,308. Die Concentration der Maltoselösung steigert die Reactionsfähigkeit. Auf die Hydrolyse der Zuckerarten ist nicht nur die Reactionsfähigkeit der Säuren, sondern auch die Art und Menge des Zuckers selbst von beträchtlichem Einflusse. *Hz.*

Arthur A. Noyes und George J. Cottle. Die Geschwindigkeit der Reaction zwischen Silberacetat und Natriumformiat. Eine Reaction dritter Ordnung [1]. — Die Umsetzungsgleichung zwischen Silberacetat und Natriumformiat lautet: $2\,AgC_2H_3O_2 + NaCO_2H = 2\,Ag + CO_2 + NaC_2H_3O_2 + C_2H_4O_2$. Dieser Umsetzung mufs die Gleichung des Massenwirkungsgesetzes entsprechen:

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)^2(b - x).$$

Die Versuche ergeben die Richtigkeit dieser Gleichung, woraus hervorgeht, dafs zwei Molekeln Silberacetat (resp. zwei Silberionen) mit einer Molekel Natriumformiat (resp. seinem Anion) an der Umsetzung betheiligt sind, also eine Reaction dritter Ordnung vorliegt. *Hz.*

Winifred Judson und James Wallace Walker. Ueber die Reduction der Bromsäure und das Massenwirkungsgesetz [2]. — In ähnlicher Weise wie Noyes [3]) die Reduction der Bromsäure durch Jodwasserstoff untersucht hatte, wurde jetzt die Reduction der Bromsäure durch Bromwasserstoff studirt. Die Umsetzung wurde dadurch verfolgt, dafs das ausgeschiedene Brom mit Natriumthiosulfat titrirt wurde. Entsprechend der Ionengleichung $2\overset{+}{H} + \overset{-}{Br} + Br\overset{-}{O_3} = HBrO + HBrO_2$ folgt die Umsetzung dem Verlaufe einer Reaction vierter Ordnung. Wird dagegen mit einem grofsen Ueberschufs an Schwefelsäure gearbeitet, so wird die Reaction bimolekular, weil die Schwefelsäure so viele Wasserstoffionen enthält, dafs die nach der obigen Gleichung betheiligten Mengen von Wasserstoffionen vernachlässigt werden können, und die Gesammtmenge der H-Ionen als constant anzusehen ist. Die Umsetzungsgleichung kann dann geschrieben werden:

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 27, 579—584. — [2]) Chem. Soc. J. 73, 410—422; Chem. News 77, 149. — [3]) JB. f. 1897, S. 349.

$$\infty \overset{+}{H} + \overset{-}{Br} + \overset{-}{BrO_3} = HBrO + HBrO_2 + \infty \overset{+}{H}$$

oder

$$\overset{-}{Br} + \overset{-}{BrO_3} = \overset{-}{BrO} + \overset{-}{BrO_2}.$$

Die Reduction der Bromsäure durch Jodwasserstoff verläuft 58,4 mal so schnell als die durch Bromwasserstoffsäure. *Hz.*

T. Ericson. Ueber die Lösungsgeschwindigkeit des Zinkes in sauren Lösungen [1]. — Die Lösungsgeschwindigkeit steigt zuerst langsam an, erreicht nach einiger Zeit ein Maximum, bei dem sie ziemlich lange constant bleibt, um, wenn das Zink beinahe verzehrt ist, wieder Null zu werden. Die Zeit, nach welcher das Maximum erreicht ist, wird als Inductionszeit bezeichnet; diese nimmt ab, wenn die Concentration der Säure wächst und bei Zusatz von Chloriden zu Salzsäure, während die Inductionszeit wächst bei Gegenwart organischer Stoffe. Das Auftreten einer Inductionszeit wird dadurch erklärt, dafs der Wasserstoff nur dann leicht vom Zink weggeht, wenn seine Oberfläche durch den Angriff der Säure rauh geworden ist. 0,1 normale Salz- resp. Schwefelsäure zeigen bei gewöhnlicher Temperatur dieselbe Lösungsgeschwindigkeit; dieselbe wächst bei Schwefelsäure fast proportional der Säureconcentration, bei Salzsäure viel stärker. Temperaturerhöhung erhöht die Lösungsgeschwindigkeit und zwar bei Schwefelsäure mehr als bei Salzsäure. Ein Zusatz organischer Körper vermindert die Geschwindigkeit. Der Zusatz von Sulfaten zu Schwefelsäure hat einen nur geringen Einflufs (mit Ausnahme von Zinksulfat, das verzögernd wirkt); Chloride in Salzsäure vermindern die Geschwindigkeit zuerst, um sie dann wieder zu steigern. Die Lösungsgeschwindigkeit hängt ab von der Einwirkung der Säure (der Concentration der Wasserstoffionen) und der Intensität von Localströmen, die sich zwischen dem Zink und den verunreinigten Metallen abspielen und von dem gesammten Leitvermögen der Lösung abhängen. Zum Schlufs wird die Ansicht ausgesprochen, dafs während der Inductionszeit die Lösung nur durch die Localströme bewirkt wird. *Hz.*

Alexander v. Hemptinne. Einflufs der Concentration auf die Reactionsgeschwindigkeit [2]. — Eine angesäuerte Jodkaliumlösung wird durch den Luftsauerstoff unter Jodabscheidung oxydirt. Diese Reaction wird durch Temperaturerhöhung und Belichtung beschleunigt; auch die Concentration des Jodids übt einen bedeutenden Einflufs. Von den Säuren wirkt Salzsäure am stärksten;

---

[1] Bihang till Vet. Akad. Handl. 22, II, Nr. 4, 42 Seiten; Ref. Zeitschr. anorg. Chem. 18, 83. — [2] Zeitschr. physik. Chem. 26, 728—738; Belg. Acad. Bull. [3] 35, 869—885.

dann folgen Schwefelsäure, Oxalsäure, Essigsäure. Die Wirkung entspricht den Dissociationsgraden der Säuren nur in sehr roher Weise, so daſs für ihre Wirkung noch andere Factoren als die Dissociation in Betracht kommen müssen. Wie die genauere Untersuchung bei den verschiedensten Säureconcentrationen zeigt, ist bei groſser Verdünnung (etwa bis 1-normal) die Reactionsgeschwindigkeit dem Dissociationsgrade proportional, dann wird die Wirkung der Säureconcentration proportional, und von ca. 40 bis 50 Proc. an wächst die Geschwindigkeit noch viel stärker als die Concentration. — Auch bei der Einwirkung von Säuren auf Metalle ist die Proportionalität zwischen Concentration und Reactionsgeschwindigkeit nur innerhalb gewisser Grenzen vorhanden. *Hz.*

S. Gutmann. Untersuchungen Baker's über die Nichtvereinigung von trocknem Chlorwasserstoff und Ammoniak und die Dampfdichte des trocknen Salmiaks [1]. — Von Baker [2] ist die Angabe gemacht worden, daſs absolut trocknes *Ammoniak* mit absolut trocknem *Chlorwasserstoff* sich nicht vereinige. Gutmann wiederholte die Versuche von Baker und stellte dabei zunächst fest, daſs die beiden Gase nicht — wie Baker angiebt — durch Phosphorpentoxyd getrocknet werden können. Der Chlorwasserstoff wird durch das Pentoxyd absorbirt und zwar um so mehr, je weniger er bereits getrocknet ist. Dasselbe gilt in noch höherem Maſse für das Ammoniakgas. Zum Trocknen des letzteren erwies sich nur das von Stas vorgeschlagene Gemisch von metallischem Kupfer und Kalisalpeter als geeignet. Die nach den Angaben von Baker ausgeführten Versuche über die Vereinigung der möglichst gut getrockneten Gase bestätigten dessen Resultate durchaus nicht. Es zeigte sich, daſs die vollkommenste Trockenheit die Reaction nicht verhinderte, wenn sie auch einen verzögernden Einfluſs hatte. Von Baker war ferner angegeben worden, daſs absolut trockner Salmiak bei 360° undissociirt verdampfe. Gutmann trocknete den möglichst gereinigten Salmiak durch monatelanges Stehenlassen über Phosphorpentoxyd und trotzdem lieſs die Bestimmung der Dampfdichte eine nahezu vollständige Dissociation desselben erkennen. *R.*

H. Brereton Baker. Das Trocknen von Ammoniak und Chlorwasserstoff [3]. — Veranlaſst durch die obigen Einwände Gutmann's hat Verfasser seine Versuche wiederholt. Die Gase

[1]) Ann. Chem. **299**, 267—286. — [2]) JB. f. 1894, S. 297. — [3]) Chem. News **77**, 198—199; Chem. Soc. J. **73**, 422—426.

wurden durch Kalk oder Schwefelsäure sorgfältig getrocknet und im Meſsgefäſs über durch Kochen von Luft befreitem Quecksilber mit Phosphorpentoxyd in Berührung gebracht. Nach zehn Tagen zeigte sich bei der Chlorwasserstoffsäure eine Druckabnahme von 30 mm, bei Ammoniak von nur 10 mm. Enthält das Pentoxyd jedoch nur Spuren von Metaphosphorsäure, so geht die Absorption sehr rasch vor sich. Auf Verunreinigung des Pentoxyds mit der Metaphosphorsäure sind wahrscheinlich die Resultate der von Gutmann angestellten Versuche zurückzuführen. — Ebenso sind die Angaben Gutmann's über die Dampfdichte von Chlorammonium unrichtig, weil er bei der Bestimmung derselben nach der Methode von Victor Meyer die Gase über Wasser oder Schwefelsäure anstatt über ausgekochtem Quecksilber aufgefangen hat. Verfasser wiederholt die Bestimmung der Dampfdichte nach der Methode von Dumas, wobei der Inhalt der Kugel von der äuſseren Luft durch eine lange, mit Pentoxyd gefüllte Capillare getrennt ist. Dadurch, daſs die Dichte wie früher zu 28,8 gefunden wurde, ist bestätigt, daſs trocknes Chlorammonium bei 300° nicht dissociirt ist. *Op.*

F. Emich. Ueber die Entzündlichkeit von dünnen Schichten explosiver Gasgemenge. [II. Mittheilung [1].] — Für Knallgas ist die Dicke der Schicht, in der sich die Explosion eben noch fortpflanzen kann, abhängig von Druck, Temperatur und der Zusammensetzung, unabhängig von der Gegenwart von Wasserdampf. Verfasser studirt das Verhalten von Wasserstoff-Chlor-, Methan-Sauerstoff- und Kohlenoxyd-Sauerstoffgemischen bei 730 mm Druck und Zimmertemperatur (18 bis 20° C.). Zwischen zwei Hähnen wird das Gemisch in einem engen Rohr abgesperrt, durch das mittelst zweier verschiebbarer Wollaston'scher Elektroden der Funke überspringt. Ihre Entfernung wird mit einer Mikrometerschraube gemessen. Das entzündlichste Gemisch, d. h. das bei dem kleinsten Elektrodenabstand explodirt, hat nur bei Kohlenoxyd-Sauerstoff die theoretische Zusammensetzung, so daſs vollständige Reaction eintritt (Entfernung der Elektroden 0,58 mm); bei Wasserstoff-Sauerstoff ist das Verhältniſs 1:1 (0,16 mm Entfernung), bei Wasserstoff-Chlor 1:2 (0,22 mm), bei Methan-Sauerstoff 1:3 (0,24 mm). Bei Kohlenoxyd-Sauerstoff ist die Explosivität stark abhängig vom Feuchtigkeitsgehalt; Steigerung der Feuchtigkeit um das 40 fache (von 0,25 auf 5 pro Mille) steigert die Entzündlichkeit um das

[1]) Wien. Akad. Ber. 107, II b, 358—379; Monatsh. Chem. 19, 299—320; Erste Publ. vgl. JB. f. 1897, S. 345—346.

Dreifache, bei mehr Feuchtigkeit ist der Einflufs geringer. Die Zusammensetzung der Gase wird theils analytisch, theils synthetisch bestimmt, mittelst eines ausführlich beschriebenen Apparates, der die Geschwindigkeit von Gasströmen genau zu messen erlaubt. Man kann die überraschende Zusammensetzung der explosivsten Gemenge durch die Annahme erklären, dafs die Bindung der Atome im Wasserstoff- und Kohlenoxydmolekül fester ist als im Sauerstoff- und Chlormolekül; z. B. H–H + Cl–|–Cl + Cl–|–Cl = 2 HCl + Cl–|–Cl. *W. A. R.*

Alexander v. Hemptinne. Ueber die katalytische Wirkung von Platinschwarz [1]). — Um die Frage nach der Existenz eines Platinhydrürs zu entscheiden, wurde Wasserstoff über Platinschwarz bei gewöhnlicher Temperatur und bei sehr tiefer Temperatur geleitet. Ist die Aufnahme des Gases eine Condensation oder Absorption, so mufs die Menge des aufgenommenen Gases bei Temperaturerniedrigung steigen; ist die Gasaufnahme dagegen eine chemische Reaction (Hydrürbildung), so mufs dieselbe bei sehr tiefer Temperatur aufhören resp. vermindert werden. Ein zunächst mit Kohle und Wasserstoff angestellter Versuch ergab, dafs bei — 78° die Condensation ca. sechsmal so grofs ist wie bei + 15°, dafs also nach der obigen Auseinandersetzung die Aufnahme des Gases ein physikalischer Vorgang ist. Beobachtet man aber die Aufnahme von Wasserstoff durch Platin, so zeigt sich, dafs bei tiefsten Temperaturen (— 190°) zwar noch Wasserstoff aufgenommen wird, dafs aber die Menge beträchtlich geringer geworden ist, was der Annahme einer einfachen Condensation widerspricht. Ebenso ist die Aufnahme von Kohlenoxyd durch Platin bei tiefer Temperatur geringer als bei höherer; im Mittel ist aber die Absorption des Kohlenoxyds bei niedriger Temperatur gröfser als die des Wasserstoffs. Daraus schliefst der Verfasser mit einiger Wahrscheinlichkeit auf die Bildung chemischer Verbindungen zwischen dem Metall und diesen Gasen. Das Palladium verhält sich anders wie das Platin, da bei ersterem die Oberflächencondensation eine grofse Rolle spielt, obgleich auch hier besonders Versuche mit Kohlenoxyd dafür sprechen, dafs chemische Reactionen mitwirken. *Hz.*

Axel Krefting. Ueber eine eigenthümliche Einwirkung von Neutralsalzen auf Metalle [2]). — Eine blanke Eisenplatte behält ihren Glanz in Lösungen von Kochsalz und von Dinatriumphosphat

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 27, 429—441; Belg. Acad. Bull. [3] 36, 155—172. — [2]) Chem. Ind. 21, 508—509.

(Na_2HPO_4) sehr lange Zeit, gieſst man aber beide Lösungen zusammen, so bemerkt man nach einigen Wochen das Auftreten von warzenartigen Verdickungen von Ferrophosphat an der Eisenplatte und später von drahtartigen Auswüchsen, welche an die Oberfläche steigen und dort weiter wachsen. Ganz ähnliche Erscheinungen treten bei der Einwirkung einer ausgekochten Lösung von Kochsalz mit Ferricyankalium auf eine Eisenplatte ein unter Bildung von Turnbullblau, nur daſs die Reaction so schnell stattfindet, daſs sie als Vorlesungsversuch ausgeführt werden kann. Ferner bemerkt man bei der Bildung dieser „Drähte" eine Wasserstoffentwickelung, welche die Ferricyankaliumlösung unter Reduction zu Ferrocyankalium entfärbt. Der Verfasser hat die Versuche ausgedehnt und gemischte Lösungen von Na_2HPO_4, Na_2SiO_3, $K_3Fe(CN)_6$, $K_4Fe(CN)_6$, Na_2HAsO_4, Na_2WO_4, $K_2Sb_2O_7$ einerseits und Nitraten und Sulfaten andererseits auf die Metalle Zink, Aluminium, Nickel, Kupfer, Eisen und Cadmium einwirken lassen. Die Resultate führen zu der Regel: „Wenn ein Metall in die wässerige Lösung eines Neutralsalzes hineingebracht wird, mit dessen negativem Componenten das Metall eine unlösliche Verbindung eingehen kann, so wird diese gewöhnlich gebildet werden, wenn noch ein anderes Neutralsalz gleichzeitig in der Lösung vorhanden ist, auch wenn das Metall in Berührung mit jedem einzelnen der beiden Neutralsalze keine Veränderung erleidet." Fuſsend auf Andeutungen von Arrhenius speciell über diese Versuche, erklärt der Verfasser den Vorgang folgendermaſsen: Eisen wirkt zunächst allein auf Ferricyankalium und bildet eine semipermeable Membran von Turnbullblau, welche als Schicht von molekularer Dicke die Eisenplatte umgiebt, deshalb nicht gesehen wird, die aber für ihre Componenten undurchlässig ist, während die entsprechend frei gewordenen Atome von Kalium sich im Wasser unter Bildung von KOH und H lösen, so daſs man überhaupt keine Veränderung beobachten kann, da der Proceſs sofort zum Stillstand kommt. Befindet sich nun zugleich ein anderes Neutralsalz, z. B. Kochsalz, mit in Lösung, so diffundirt dieses durch die semipermeable Membran hindurch, und zwischen Eisen und dem dissociirten Salz findet eine Reaction statt: $Fe + 2(Na + Cl) = FeCl_2 + 2Na$ und $2Na + 2H_2O = 2(NaOH) + H_2$, wobei Eisenchlorür und Natriumhydroxyd in Verhältnissen auftreten, die vom chemischen Gleichgewicht der Lösung bedingt sind. Diese beiden Verbindungen üben nun einen gröſseren osmotischen Druck aus, als die Salze auſserhalb der Membran, welche daher zersprengt wird. Diese Vorgänge spielen sich continuirlich ab. *Tl.*

Thomas Slater Price. Die Reaction zwischen Kaliumpersulfat und Jodkalium und Katalyse bei derselben [1]). — Die Reaction $K_2S_2O_8 + 2KJ = 2K_2SO_4 + J_2$ oder in Ionenform geschrieben $S_2O_8'' + 2J' = 2SO_4'' + J_2$ mufs nach der Umsetzungsgleichung einer Reaction dritter Ordnung entsprechen. Bei der Untersuchung ergab sich aber durch Vergleichen der auf eine bestimmte Reactionsordnung bezogenen Reactionsconstanten bei verschiedenen Versuchsreihen mit ungleichen Anfangsconcentrationen oder durch die Isolirungsmethode, dafs der Reactionsverlauf den Gesetzen einer bimolekularen Reaction folgt. Der Grund für dieses abweichende Verhalten ist nicht bekannt; es ist aber häufig, dafs Reactionen einen einfacheren Verlauf nehmen, als man a priori erwarten sollte. Im zweiten Theile der Arbeit wurde der Einflufs von Katalysatoren untersucht, als welche vornehmlich Eisenionen, Kupferionen und andere Metallionen gewählt wurden. Es zeigte sich, dafs der Einflufs eines Katalysators durch die Gegenwart eines zweiten erhöht werden kann, so dafs die beobachtete Beschleunigung gröfser ist als die Summe der Beschleunigungen eines jeden Katalysators. Für Oxydationen giebt es keine generellen Katalysatoren. Die Wirkung eines Katalysators ist seiner Concentration proportional. *Hz.*

Samuel Lawrence Bigelow. Katalytische Wirkungen auf die Geschwindigkeit der Oxydation des Natriumsulfits durch den Sauerstoff der Luft [2]). — Die Oxydationsgeschwindigkeit des Natriumsulfits wird durch minimale Concentrationen mancher organischer Stoffe bedeutend verzögert. So war es z. B. möglich, den verzögernden Einflufs einer $^1/_{160000}$ normalen Mannitlösung noch deutlich zu erkennen. Die gleiche verzögernde Wirkung ergaben Mannit $^1/_{28970}$, Glycerin $^1/_{22270}$, Isobutylalkohol $^1/_{40000}$, Kaliumtartrat $^1/_{4000}$, Natriumsuccinat $^1/_{20}$, Phenol $^1/_{4000}$ und Benzaldehyd $^1/_{52350}$ normal. Da, wie die Versuche lehren, bereits minimale Mengen von Fremdstoffen sehr grofse Veränderungen der Reactionsgeschwindigkeit zur Folge haben, ist es klar, dafs auch verschiedene wässerige Lösungen verschiedene Werthe für die Oxydationsgeschwindigkeit ergeben, da das Wasser die verschiedensten Verunreinigungen enthält. Auch die zur Oxydation gebrauchte Luft enthält, wenn sie durch Absorptionsmittel gereinigt wurde, Verunreinigungen, die einen ganz verschiedenen Gang der Oxydation veranlassen. Auch der Einflufs der Geschwindigkeit des zur Oxydation durch die Lösung geleiteten Luftstromes und der Concentration des Sulfits wurde untersucht. Weiterhin wurden auch zahlreiche beschleunigende

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 27, 474—512. — [2]) Daselbst 26, 492—532.

Katalysatoren gefunden, deren Wirksamkeit wegen der an und für sich schon beträchtlichen Reactionsgeschwindigkeit aber nur dann erkannt werden kann, wenn gleichzeitig ein verzögernder Katalysator zugesetzt wird. Verwendet man mehrere Katalysatoren gleichzeitig, so können sich ihre Wirkungen addiren; so ist z. B. der durch Alkohol und Mannit bewirkte Einfluſs gleich der Summe der Wirkungen beider Katalysatoren. *Hz.*

Nicolai Schilow. Ueber katalytische Erscheinungen bei der Oxydation von Jodwasserstoff durch Bromsäure. [Vorläufige Mittheilung [1]).] — Es sollte der katalytische Einfluſs einer Reihe Substanzen auf die Reaction $HBrO_3 + 6HJ = HBr + 3H_2O + 3J_2$ festgestellt, sowie eine Untersuchung über das Verhältniſs der Concentration des Katalysators und seiner Wirkung ausgeführt werden. Zuerst wurde qualitativ der beschleunigende oder verzögernde Einfluſs oder die Indifferenz von 17 anorganischen Säuren, 77 Salzen und 79 organischen Stoffen auf die Reaction studirt. Quantitativ wurde nachgewiesen, daſs zwischen der Concentration des Katalysators und der Beschleunigung keine einfache Proportionalität besteht. *Hz.*

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 27, 513—518.

Anorganische Chemie.

Allgemeines. Complexe Verbindungen.

Hans Goldschmidt. Ueber ein neues Verfahren zur Darstellung von Metallen und Legirungen und von Korund, sowie zur Erzielung von hohen Temperaturen [1]). — Dafs die reducirende Wirkung des Aluminiums zur Darstellung reiner Metalle aus ihren Oxyden dienen kann, ist lange bekannt, ohne dafs man es verstanden hat, derselben eine praktische Anwendung zu geben. Der Fehler liegt daran, dafs man die Gemische von Aluminium mit den Metalloxyden von aufsen erhitzte und so heftige, theils explosionsartige Reactionen hervorrief, während es vollkommen genügt, in diesen Gemischen die Reactionen an einem Punkte einzuleiten, die sich dann von selbst durch die ganzen Massen fortpflanzen. Man bedient sich zu diesem Zwecke der sogenannten Zündkirsche, einer durch einen Klebstoff zusammengehaltenen Kugel aus Aluminiumpulver und Baryumsuperoxyd, worin das Aluminium auch durch Magnesium, Zinkstaub, Antimonpentasulfid, Calciumcarbid, das Baryumsuperoxyd durch Kaliumpermanganat, Chlorate oder Nitrate ersetzt sein kann. Zur Reindarstellung von Chrom und Mangan wird Aluminium mit dem betreffenden Oxyd gut gemischt und von dieser Mischung ein kleiner Theil in einem Tiegel zur Entzündung gebracht. In dem Mafse, wie die Reaction fortschreitet, giebt man fortlaufend von dem Gemisch zu. In Folge der grofsen Reactionswärme scheidet sich das Metall in geschmolzenem Zustande aus, und eine Schlacke von ebenfalls geschmolzenem Aluminiumoxyd schwimmt darüber. Metall und Schlacke kann man durch geeignete Abstichöffnungen abfliefsen lassen und so in einem kleinen Tiegel in kurzer Zeit

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1898, S. 821—827; Ann. Chem. **301**, 19—28; Zeitschr. Elektrochem. **4**, 494—498.

durch continuirlichen Betrieb grofse Mengen von Metall darstellen. Dies Verfahren liefert auch zugleich äufserst dauerhafte Reactionsgefäfse, indem die erstarrende Thonerde die Magnesiaauskleidung des Tiegels sofort überzieht. Trägt man Sorge, dafs das Reactionsgemisch einen Ueberschufs Sauerstoff enthält, so verbrennt alles Aluminium zu Oxyd, und da das Handelsaluminium stets kohlefrei ist, so erhält man auf diesem Wege Metalle, die vollkommen frei von Aluminium und Kohlenstoff sind und auch sonst ganz charakteristische Eigenschaften zeigen, die Metalle des Handels nicht besitzen. Das Verfahren gelingt bei fast allen Metalloxyden mit Ausnahme der Magnesia. Oxyde von Beryllium, Titan, Bor, Silicium, Cer, Thorium wurden indessen nur zu gesinterten Metallmassen reducirt im Gegensatz zu anderen Metallen, die in geschmolzenem Zustande erhalten wurden. Dagegen gelingt es von den angeführten äufserst schwer schmelzbaren Elementen, geschmolzene Legirungen mit Eisen, Nickel und Kupfer herzustellen. Der Verfasser hat nach seinem Verfahren Vanadin, Niob und Tantal in geschmolzenem Zustande erhalten, was bisher noch niemals gelungen ist, und ebenso gelang es Oxyde der Erden, alkalischen Erden und der Alkalimetalle zu reduciren, die ihrer Leichtigkeit wegen aber emporsteigen und mit der Luft in Berührung kommen. Sie wurden deshalb legirt mit Schwermetallen abgeschieden; eine Legirung von Blei und Baryum zersetzt Wasser. Bemerkenswerth ist, dafs Natrium aus seinen Sauerstoffverbindungen durch Aluminium reducirt wird, während umgekehrt Halogenverbindungen des Aluminiums durch Natrium reducirt werden. Von Metallen, welche mehrere Oxyde bilden, liefert das sauerstoffreichste die heftigste Reaction. Ebenso wie die Oxyde können auch die Schwefelverbindungen der Metalle nach diesem Verfahren reducirt werden. — Neben der Reindarstellung von Metallen bietet das neue Verfahren ein treffliches Mittel zur Erzeugung von Korund. Die geschmolzene Schlacke aus Aluminiumoxyd, aus Korund, welche auch kleine, sehr scharfkantige Rubine enthält, besitzt eine aufserordentliche Härte, welche durch einen geringen Gehalt des Korunds an harten Oxyden, z. B. Chromoxyd, noch erhöht wird und der des Diamanten gleichkommt; sie findet daher als vorzügliches Schleifmittel weitgehendste Verwendung. Endlich bleibt noch zu erwähnen, dafs durch Anwendung dieses Verfahrens äufserst hohe Temperaturen erzielt werden, die bei der Chromdarstellung auf 2900 bis 3000° geschätzt wurden, eine Thatsache, welche dasselbe für alle Arten der Metallbearbeitung besonders geeignet erscheinen läfst, wenn man zugleich berück-

sichtigt, daſs es die Erzielung solcher Temperaturen in einem kleinen Raume gestattet. *Tl.*

Frank Clowes. Aequivalente Ersetzung von Metallen [1]. — Bekanntlich wird beim Eintauchen von metallischem Eisen in verdünnte Kupfersulfatlösung bei gewöhnlicher Temperatur Kupfer niedergeschlagen, während, gemäſs dem quantitativen Verlauf der Reaction, eine äquivalente Menge Eisen in Lösung geht. Diese einfache Bestimmungsmethode der relativen Aequivalente von Metallen gelingt nicht immer, da complicirtere Vorgänge vorliegen. Comaille [2], Kern [3] und Vitali [4] haben beobachtet, daſs bei der Einwirkung von Magnesium auf Kupfersulfatlösung unter Entwickelung von Wasserstoff mit dem Kupfer auch Kupferoxydul ausgefällt wurde. Versuche des Verfassers wurden durch Aenderung der Temperatur und der Concentration variirt. Da bei Anwendung von kochenden Lösungen sich ein basisches Salz der Formel $4 CuSO_4 . 7 Cu(OH)_2 . H_2O$ abschied, wurde die Siedetemperatur stets vermieden. Beim Arbeiten mit heiſsen, concentrirten Kupfersulfatlösungen war der Verlauf sehr einfach und in zehn Minuten beendet; unter starker Wasserstoffentwickelung Bildung eines chokoladenfarbenen Niederschlags und Abscheidung grüner Flocken, die vor Ende der Reaction verschwinden. Die Behandlung des Niederschlags mit verdünnter Salzsäure liefert eine farblose Kupferchlorürlösung und einen geringen Rückstand von metallischem Kupfer. Der entwickelte Wasserstoff wurde gemessen, das Kupfer direct gewogen und das entstandene Kupferoxydul durch Lösen in Salzsäure bei Anwesenheit von überschüssigem Magnesiumsulfat mittelst Permanganat titrirt. Das Mengenverhältniſs von Kupfer, Kupferoxydul und Wasserstoff variirt, oder bleibt nur constant bei Innehaltung absolut gleicher Bedingungen, dagegen ist die Summe der Magnesiumäquivalente dieser Stoffe genau gleich der Menge des verbrauchten Magnesiums. Das Auftreten von Kupferoxydul erklärt sich durch die Gleichung $2 Mg + 2 CuSO_4 + H_2O = 2 MgSO_4 + Cu_2O + H_2$. Die sehr heftige Wasserstoffentwickelung durch Bildung eines Magnesium-Kupferpaares und Elektrolyse des Wassers erklären zu wollen, ist hinfällig, da reines Wasser durch ein solches Magnesium-Kupferpaar nur äuſserst langsam zersetzt wird. *Tl.*

Walther Hempel. Ueber das Arbeiten bei niederen Temperaturen [5]. — An Stelle der theuren Dewar'schen Gefäſse be-

[1] Chem. News 78, 155—156. — [2] Compt. rend. 63, 556. — [3] Chem. News 33, 236. — [4] Chem. Soc. J. 70, 419. — [5] Ber. 31, 2993—2997.

nutzt Verfasser bei Versuchen mit tiefen Temperaturen zur Wärmeisolation reine, bei 100° getrocknete Schafwolle. Zur Condensation von Gasen mittelst Aether und Kohlensäure beschreibt Verfasser folgenden Apparat: Eine U-förmige Röhre mit langem Ansatzrohr steckt in einer Tasche aus Zinkblech, die so hergestellt ist, dafs sie mit einem Abstand von etwa 5 mm die U-förmige Röhre umschliefst und unten ein Ansatzrohr besitzt, in das das Ansatzrohr der U-Röhre mit einem Gummistopfen eingesetzt werden kann. Die Zinktasche steckt in einem viereckigen Holzkasten, der dieselbe mit einem Abstand von 50 mm umgiebt. Der Raum zwischen Holz und Zink ist mit Schafwolle ausgestopft. Der Holzkasten ragt etwa 50 mm über die Zinktasche hinaus und kann durch einen Deckel verschlossen werden. — Zur Gewinnung von fester Kohlensäure aus einer Bombe bringt man sie in schiefe Lage, das Verschlufsstück nach unten. Zum Auffangen der festen Kohlensäure dient ein weiter Papiertrichter mit kurzer weiter, durch einen Stopfen verschliefsbarer Ausflufsröhre und einem am oberen Umfang angeleimten, aus grobem Zeug bestehenden Leinensack. Der Leinwandsack wird mit der Hand um das Rohrstück der Bombe festgehalten. — Zum Filtriren bei niederer Temperatur benutzt Verfasser einen Kalttrichter. Denselben stellt sich Verfasser her, indem er entweder einen gewöhnlichen Glastrichter in einen passenden Pappkarton mit trockener, reiner Wolle gut verpackt oder indem er einen gut verpackten Doppeltrichter benutzt, in dessen Zwischenraum sich ein Gemisch von Aether und fester Kohlensäure befindet. Um die Ausscheidung des Wasserdampfes der Luft in der zu filtrirenden Masse zu verhindern, bedeckt Verfasser den Trichter mit einem kleinen Sieb, auf dem feste Kohlensäure ausgebreitet liegt. *Op.*

H. N. Warren. Einige bemerkenswerthe thermische Wirkungen unter dem Einflufs starker Drucke[1]. — Ein Platinrohr wurde mit Wasser gefüllt und in Magnesia eingebettet im Stahlcylinder auf Rothgluth vier Stunden erhitzt. Beim Oeffnen des Platinrohres waren nur noch drei Viertel des Wassers vorhanden; der Inhalt roch nach Ozon und es liefs sich in ihm Wasserstoffsuperoxyd nachweisen. Wurde der Versuch wiederholt und das Rohr auf Weifsgluth erhitzt, so war alles Wasser verschwunden; ein Theil der Magnesia in nächster Nähe des Platinrohres war krystallinisch geworden. Wurde Rohrzucker im Rohr auf Rothgluth während fünf Stunden erhitzt, so verwandelte sich derselbe in

[1]) Chem. News 74, 192—193.

krystallinen Graphit; gleichzeitig waren einige Tropfen Wasser entstanden und der Geruch von Acetylen trat auf. *Op.*

Nicola Castoro. Ueber das Molekulargewicht einiger anorganischer Salze [1]). — Die Beobachtung Miolati's, dafs Urethan die Fähigkeit besitzt, etwas oberhalb seines Schmelzpunktes viele anorganische Salze aufzulösen, hat den Verfasser veranlafst, die Molekulargewichtsbestimmungen derselben durch Gefrierpunkterniedrigung ihrer Lösungen in Urethan auszuführen, indem er die Molekularerniedrigung für Urethan nach Eyckmann [2]) gleich 49,6 annimmt. Die Bestimmungen erfolgten im Beckmannschen Apparat und ergaben, dafs in Urethanlösung Merkurichlorid, Silbernitrat, Cadmiumchlorid, Zinkchlorid und Zinnchlorür einfaches, Kobaltchlorür, Co_2Cl_4, und Kupferchlorür, Cu_2Cl_4, hingegen doppeltes Molekulargewicht besitzen. Das Manganchlorür zeigt auch in verdünnten Lösungen die Neigung, sich zu polymerisiren; die beobachteten Molekulargewichte steigen proportional mit der Concentration der Lösungen; so beträgt dasselbe in einer 0,72 proc. Lösung 131,3, in einer 3,09 proc. 141,2, während der für $MnCl_2$ berechnete Werth 126 ist. *Tl.*

H. Kastle. Ueber einige Beziehungen der Hydrate von Metallnitraten [3]). — Es ist auffallend, dafs bei weitem der gröfste Theil aller Hydrate von Metallnitraten 3, 4, 6, 9 oder 12 Mol. Krystallwasser enthält, und dafs der Wassergehalt des gröfsten Theils von diesen ein einfaches Multiplum von 3 Mol. darstellt. Der Verfasser glaubt diese Thatsache mit den Ansichten Armstrong's [4]) über die Bildung der hierher gehörigen Nitrate erklären zu dürfen, indem zunächst Säure und Base entstehen, und daraus das Salz dann durch intramolekulare Umsetzung resultirt. Gemäfs dieser Betrachtung können wir die bekannten wasserhaltigen Nitrate in fünf Klassen eintheilen, und uns die Bildung derselben durch Zusammentreten der betreffenden Metallbase einerseits mit dem Anhydrid N_2O_5 und den hypothetischen Hydraten HNO_3, H_3NO_4, H_5NO_5 u. s. w. andererseits erklären. Der Verfasser betrachtet es als Stütze seiner Ansicht, dafs von 70 bekannten Nitraten 35 dieser Eintheilung sich einordnen liefsen, ein Verhältnifs, welches unter Hinzuziehung von Nitraten nach zweifelhafter Zusammensetzung 75 Proc. betrage. Die basischen Nitrate leiten sich nun durch weiteren Ersatz des Wasserstoffs durch Metall von den

[1]) Gazz. chim. ital. 28, II, 317—322. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 4, 515; JB. f. 1889, S. 131. — [3]) Amer. Chem. J. 20, 814—819. — [4]) Proc. Chem. Soc. 1891, S. 118.

normalen Salzen ab, und diese sind eigentlich als saure Salze complexer Säuren aufzufassen, z. B. $Fe(NO_3)_3 . 9H_2O = H_{18}FeN_3O_{18}$. Nach dieser Betrachtung kann unsere heutige Schreibweise der Salzformeln keinen sicheren Anhalt für die Beurtheilung ihres fundamentalen Zusammenhanges geben, und in dieser Hinsicht bedeutet die vorliegende Arbeit einen Fortschritt auf dem Wege zur Erforschung der Constitution der Salze. *Tl.*

Fritz Reitzenstein. Ueber die verschiedenen Theorien zur Erklärung der Metallammoniaksalze [1]. — Verfasser giebt in diesem Aufsatz, einem Abdruck aus seiner Habilitationsschrift, eine kritische Geschichte der Theorien der Metallammoniaksalze. Seit dem Anfang der Versuche, für chemische Verbindungen Formeln aufzustellen, bestehen auch diese Theorien, die einander ablösten, sobald neue Beobachtungen die alte Annahme unmöglich machten. Sie sind gewissermafsen ein Bild der Geschichte der Chemie überhaupt. Bis zum Jahre 1893 galt als ausschliefslich mafsgebend die Blomstrand-Jörgensen'sche Auffassung, die heute die allgemeine Anerkennung mit der Werner'schen Theorie theilen mufs, die, wie die meisten neueren Auffassungen, aus der eingehenderen Beschäftigung mit dem physikalisch-chemischen Verhalten der Verbindungen entstanden ist. Mit Hülfe dieser Theorie setzt man die Metallammoniakverbindungen in einen leicht fafslichen Zusammenhang mit den Krystallwasserverbindungen und anderen sogenannten Molekularverbindungen und wird auch durch stereochemische Annahmen gewissen Isomerieverhältnissen gerecht. Es läfst sich jedoch nicht leugnen, dafs auch sie noch nicht die einwandsfreie Lösung der Frage bedeutet, denn sowohl Jörgensen, wie die neuesten Arbeiten von Hofmann, Klason, Kurnakow bringen Einwände durch neue Beobachtungen, die noch nicht mit der Theorie in Einklang gebracht worden sind. Jedenfalls scheint dem Verfasser die Werner'sche Theorie zur Zeit als die am meisten aussichtsvolle. Auf die Darstellung der Theorie, die ja Verfasser selbst nur kritisch referirend aus Werner's Originalarbeiten darlegt, mufs Referent natürlich verzichten. *Fl.*

Fritz Reitzenstein. Ammoniak-Pyridinsalze und Hydrate bivalenter Metalle [2]. — Zuerst haben H. Rose, dann Mendelejeff [3] auf die Aehnlichkeit der Verbindungen von Metallsalzen mit Ammoniak einerseits und mit Krystallwasser andererseits

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 18, 152—210. — [2]) Daselbst, S. 253—304. — [3]) Grundlagen der Chemie, S. 1037.

hingewiesen, so dafs Letzterer direct von „Krystallisationsammoniak“ spricht und als Beweis der Substituirbarkeit des Krystallwassers durch Ammoniak die Existenz der Verbindungen $CuSO_4 . 5 H_2O$, $CuSO_4 . 4 H_2O . NH_3$, $CuSO_4 . 3 H_2O . 2 NH_3$, $CuSO_4 . 2 H_2O . 3 NH_3$, $CuSO_4 . H_2O . 4 NH_3$, $CuSO_4 . 5 NH_3$ anführt. A. Werner hat jenen Gedanken wieder aufgenommen und ihm in seiner Theorie ein neues Gepräge gegeben. Um zu entscheiden, ob sich diese Theorie auch auf die Metalldoppelsalze des Pyridins anwenden lasse, hat der Verfasser das Material der bekannten, durch eine grofse Anzahl neuer Pyridinverbindungen vermehrt. Der Zusammenhang zwischen diesen und den Hydraten ergab sich aus der neuen Beobachtung, dafs die Verbindungen $CoCl_2 . C_5 H_5 N$ und $NiCl_2 . C_5 H_5 N$ durch Stehenlassen an der Luft die Reste auf die Coordinatenzahl 6 ergänzten unter Aufnahme von 5 Mol. Wasser und Bildung von $CoCl_2 . C_5 H_5 N . 5 H_2O$ und $NiCl_2 . C_5 H_5 N . 5 H_2O$. Auf demselben Wege verlor $CoCl_2 . 4 C_5 H_5 N$ zunächst 1 Mol. Pyridin und ergänzte sich dann unter Aufnahme von 3 Mol. Wasser zu $CoCl_2 . 3 C_5 H_5 N . 3 H_2O$. Das Salz $CoCl_2 . C_5 H_5 N$, längere Zeit an der Luft stehend, lieferte bei willkürlich abgebrochenem Versuch $CoCl_2 . 1^1/_2 C_5 H_5 N . 3^1/_2 H_2O$. Es ergiebt sich, dafs Mesallsalze befähigt sind, Pyridin in sehr variablen Mengen, von $^1/_3$ bis 6 Mol., aufzunehmen. Eine Gesetzmäfsigkeit läfst sich in den mit geringen Ausnahmen immer wiederkehrenden Typen $M''X_2 . 2 Pyr$, $M''X_2 . 4 Pyr$, $M''X_2 . 6 Pyr$ finden. Mit der Zahl „6“ ist das Maximum der Pyridinverbindungen erreicht, und es sind von diesen Hexaverbindungen nur drei bekannt: $CuBr_2 . 6 C_5 H_5 N$, $CdBr_2 . 6 C_5 H_5 N$ und $CdJ_2 . 6 C_5 H_5 N$. Auffallend bleibt, dafs bei allen übrigen Pyridinverbindungen die Maximalzahl „6“ unerreichbar ist. Vielleicht bildet sich in statu nascendi die Hexaverbindung, die aber wegen des gröfseren Complexes des Pyridins, mit Ammoniak und Wasser verglichen, nicht stabil sind und entsprechend der dem einzelnen Metallatom dem Pyridin gegenüber verfügbaren Energiesumme [1]) durch Verlust einiger Pyridinmoleküle in stabilere Producte übergehen. Von bedingendem Einflufs auf die Anzahl der Pyridinmoleküle ist der Charakter der Säurereste, so dafs z. B. nach derselben Darstellungsmethode bei den Chloriden von Nickel und Kobalt die Tetraproducte entstehen, während die Sulfate Verbindungen der Form $M''SO_4 . 3 Pyr . 2 H_2O$ bilden. Der Verfasser beschreibt folgende Salze: *Nickelverbindungen.* —

---

[1]) F. Reitzenstein, Zeitschr. anorg. Chem. 15, 192—193; vgl. JB. f. 1897, S. 871, 2490.

$NiCl_2 . 4 C_5H_5N$ [1]) durch Eindampfen des Einwirkungsproductes von Nickeloxydul und salzsaurem Pyridin. — $NiCl_2 . 2 C_5H_5N$ [2]). — $NiCl_2 . C_5H_5N$ [3]), durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf sein Chlorhydrat in wässeriger Lösung; gelber Körper. — $NiCl_2 . C_5H_5N . 5 H_2O$, aus dem vorhergehenden durch vier- bis fünftägiges Stehen an der Luft; grüner Körper. — $NiCl_2 . C_5H_5N . HCl$, durch Zusatz von überschüssigem Pyridin zu gepulvertem wasserhaltigen Nickelchlorür, Hinzufügen von Salzsäure bis zur Grünfärbung und Eindampfen der Lösung zur Syrupdicke; fleischfarbene, glänzende Krystallnadeln, die an der Luft zerfließen und in Wasser mit grüner Farbe löslich sind. — $NiCl_2 . 2(C_5H_5N . HCl)$, durch Eindampfen der Lösung von Nickeloxydul in salzsaurem Pyridin; orangegelbe Krystalle. Dies Präparat konnte nur einmal erhalten werden, während sonst immer das Monochlorhydrat entstand, wie auch bei Einwirkung gasförmiger Salzsäure auf Nickeloxydul und Pyridin. Setzt man das Dipyridinnickelchlorür der Luft aus, so giebt es Pyridin ab und nimmt Wasser auf in einer Menge, die 6 Mol. zustrebt. — $NiSO_4 . 3 C_5H_5N . 2 H_2O$, durch Zusatz von überschüssigem Pyridin und Alkohol zu Nickelsulfatlösung und Aufkochen derselben; blaugrüne Krystallmasse, in Wasser löslich. — *Kobaltverbindungen.* — $CoCl_2 . 4 C_5H_5N$ [4]), durch Zusatz einer Lösung von salzsaurem Pyridin zu einer heißen alkoholischen Lösung von krystallisirtem Kobaltchlorür und Eindampfen auf ein sehr kleines Volumen. — $CoCl_2 . 2 C_5H_5N$ [2]). — $CoCl_2 . C_5H_5N$ [3]). — $CoCl_2 . C_5H_5N . 5 H_2O$, durch Stehenlassen des hellblauen Monoproductes an der Luft; röthlicher Körper. — $CoCl_2 . 2 C_5H_5N . HCl$, als intermediäres Product des folgenden. — $2 CoCl_2 . 5(C_5H_5N . HCl)$, aus der wässerigen Lösung der Tetraverbindung durch Zusatz von überschüssiger Salzsäure; dunkelblauer Körper, der sich in Wasser mit rother Farbe löst. Dasselbe Product entsteht durch Einwirkung von concentrirter Salzsäure auf Kobaltchlorür und Pyridin. — $CoCl_2 . (C_5H_5N) . (C_5H_5N . HCl)$ durch Einwirkung der alkoholischen Lösung des beschriebenen Pentaproductes auf feuchtes Silberoxyd; dunkelblaue Krystalle, die bei 155° schmelzen und in Wasser mit rother Farbe löslich sind. — Versuche über die Einwirkung von überschüssigem Ammoniak und rauchender Salzsäure auf Dipyridinkobaltchlorür ergaben mehrere krystallinische Producte, deren Zusammensetzung mit Sicherheit nicht festgestellt werden konnte. — Willkürlich

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **11**, 254; JB. f. 1896, S. 240. — [2]) Ann. Chem. **282**, 276. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. **11**, 255; JB. f. 1896, S. 240. — [4]) Ann. Chem. **282**, 275; Zeitschr. anorg. Chem. **11**, 255.

abgebrochene Versuche zeigen, dafs $CoCl_2 . 4 C_5H_5N$ durch Stehen an der Luft in annähernd $CoCl_2 . 3 C_5H_5N . 2 H_2O$ und weiter während 35 Tagen in annähernd $CoCl_2 . 2 C_5H_5N . 2 H_2O$, dafs $CoCl_2 . 2 C_5H_5N$ in derselben Zeit in $CoCl_2 . 1^1/_2 C_5H_5N . 3^1/_2 H_2O$ überging. — $CoSO_4 . 3 C_5H_5N . 2 H_2O$, durch Zusatz von überschüssigem Pyridin zu Kobaltsulfatlösung; pfirsichblüthrothe Krystalle, die beim Erwärmen mit Wasser blaue Flocken von Kobalthydroxyd abscheiden und beim Stehen an der Luft nach 30 Tagen in annähernd $CoSO_4 . C_5H_5N . 2 H_2O$ übergingen. — Eine Kobaltnitratpyridinverbindung, die durch Schmelzen von Kobaltnitrat mit Pyridin in Form von rothen Krystallen erhalten wurde, hat anscheinend die Zusammensetzung $Co(NO_3)_2 . 4 C_5H_5N$. — *Eisensalze.* — Auf Ferrochlorid wirkt Pyridin, sobald Oxydation an der Luft eintritt, unter Fällung von Ferrihydroxyd. — $FeCl_2 . 3 C_5H_5N . 2 H_2O$, durch Schütteln von gepulvertem Ferrochlorid mit überschüssigem Pyridin; kanariengelbe Krystalle, wässerige Lösung farblos. — $FeSO_4 . 3 C_5H_5N . 2 H_2O$ [1]), durch Zusatz von Pyridin zu wässeriger Ferrosulfatlösung; braungelbe Krystalle, die stark nach Pyridin riechen und durch Wasser ein basisches Salz bilden. — *Cadmiumsalz*, $CdSO_4 . 3 C_5H_5N . 2 H_2O$, durch Zusatz von Pyridin zu einer concentrirten, heifsen Lösung von Cadmiumsulfat; weifse, in Wasser lösliche Krystalle, die nach 35 Tagen an der Luft 3 Mol. Pyridin abgeben. — *Kupferverbindungen.* — Durch Zusatz von heifsem entwässerten Kupfervitriol zu Pyridin entsteht wahrscheinlich $2 CuSO_4 . (C_5H_5N) . H_2O$ als dunkelblaues, krystallinisches Pulver, welches durch mehrstündiges Erhitzen auf 110° in annähernd $2 CuSO_4 . ^1/_2 C_5H_5N . H_2O$ übergeht, dies nimmt an der Luft 3 Mol. Wasser auf und bildet $2 CuSO_4 . C_5H_5N . 4 H_2O$; arbeitet man in alkoholischer Lösung unter Vermeidung jeglichen Wassers, so entsteht $2 CuSO_4 . 3 C_5H_5N$ als hellblaues Pulver, welches durch Auskochen mit Alkohol in die von Jörgensen [2]) und von Lang [1]) auf anderen Wegen erhaltene mattgrüne Verbindung $CuSO_4 . C_5H_5N$ übergeht. — *Bleisalz.* — $PbCl_2 . C_5H_5N$, durch Kochen von Bleisuperoxyd mit einer überschüssigen Säure enthaltenden Lösung von salzsaurem Pyridin; kleine, weifse Krystalle. — *Mangansalze.* Das Filtrat der Einwirkung von frisch gefälltem Braunstein auf warmes, salzsaures Pyridin liefert, eingedampft, in einigen Tagen grofse, hellgrüne Krystalle von der Formel $MnCl_4 . 2 C_5H_5N$. Die Verbindung ist interessant wegen des Auftretens von $MnCl_4$, welches mit Sicherheit bisher noch nicht isolirt wurde.

---

[1]) Ber. 21, 1578; JB. f. 1888, S. 1021. — [2]) JB. f. 1886, S. 1601.

Das Salz geht, mehrere Tage zwischen Filtrirpapier der Luft ausgesetzt, in ein rosafarbenes Product über, welches annähernd die Formel $MnCl_2 . 2C_5H_5N$ hat. Dasselbe entsteht auch auf Zusatz von überschüssigem Pyridin zu einer concentrirten, heifsen Lösung von Manganchlorür und bildet so kaffeebraune Krystalle, die leicht nachdunkeln, in warmem Wasser aber leicht löslich sind. Genau dieselbe Verbindung, doch von völlig anderem Aussehen, erhält man durch Zusatz von überschüssigem Pyridin zur alkoholischen Lösung von krystallisirtem, gepulvertem Manganchlorür, welches etwa drei viertel Stunden lang auf 160 bis 165° erhitzt war; es stellt einen zartrosafarbenen Körper dar. — *Chinolinverbindungen.* Aufser den schon bekannten Salzen $CoCl_2 . 4C_9H_7N$, $CoCl_2 . 2C_9H_7N$ und $CoCl_2 . C_9H_7N$ wurden dargestellt: $MnCl_2 . 2C_9H_7N$, durch Zusatz von überschüssigem Chinolin zur alkoholischen Lösung von krystallisirtem Manganchlorür; weifse, braunstichige Krystalle, die sich in absolutem Alkohol leicht, in heifsem Wasser nur unter Zersetzung lösen. — $CdBr_2 . 2C_9H_7N$, durch Kochen von überschüssigem Chinolin mit feingeriebenem, entwässertem Cadmiumbromür und Abfiltriren eines röthlich gefärbten Rückstandes; die Lösung schied sofort weifse, derbprismatische Krystalle aus, die aus absolutem Alkohol umkrystallisirt wurden. — Zum Schlufs findet sich eine tabellarische Zusammenstellung der besprochenen Verbindungen. *Tl.*

V. Thomas. Beitrag zum Studium einiger Metallhaloidsalze [1]). — Die vorliegende Arbeit ist schon 1897 in Paris in Buchform erschienen, und aufserdem sind die einzelnen Theile derselben schon früher [2]) veröffentlicht worden. Aus diesen Arbeiten ergeben sich als Gesammtresultat folgende Schlufsfolgerungen. — I. *Stickstoffoxyd*, NO, ist befähigt, sich mit verschiedenen Haloidsalzen direct zu vereinigen unter Bildung von theils amorphen, theils krystallinischen Nitrosoverbindungen, welche im Vacuum und in trockener Luft beständig sind, während Wasser, gewöhnliche Lösungsmittel und geringe Erwärmung sie äufserst leicht zersetzen; ein Grund, weshalb nach Meinung des Verfassers nicht alle Verbindungen in krystallisirter Form erhalten werden konnten. Es wurden dargestellt: $(Fe_2Cl_6)_2 . NO$, $Fe_2Cl_6 . NO$, $Fe_2Cl_4 . NO$, $(Fe_2Cl_6)_{5 \text{ oder } 6} . NO$ und $(Fe_2Br_4)_{5 \text{, oder } 6} . NO$. — II. *Stickstoffdioxyd*, NO_2, liefert in der Kälte Doppelverbindungen mit den vorigen gleichen Eigen-

[1]) Ann. chim. phys. [7] **13**, 145—231. — [2]) Compt. rend. **120**, 447—449; **121**, 128—130, 204—206; **122**, 32—34, 611—613, 1060—1062, 1539—1541; **123**, 51—54, 943—945; **124**, 366—368; vgl. JB. f. 1895, S. 816, 817, 818; f. 1896, S. 408, 413, 462, 490, 491; f. 1897, S. 552, 630, 635.

schaften: $BiCl_3 . NO_2$, $SnCl_4 . NO_2$, $Fe_2Cl_6 . NO_2$, $(Fe_2Cl_6)_2 . NO_2$ und $(Fe_2Br_6)_2 . NO_2$; die Zinnverbindung liefert in der Hitze das Hampe'sche Doppelsalz $SnCl_4 . (NOCl)_4$. — III. *Stickstoffdioxyd* verhält sich in Lösung anders, als in trockenem Zustande. In Lösung wirkt es als Reductionsmittel. Die Zinnverbindungen scheiden in Chloroform gelöst amorphe Körper ab von der Zusammensetzung: $(SnCl_4)_3 . SnOCl_2 . N_2O_5$, $(SnOBr_2)_3 . SnO_2 . N_2O_5$ und $(SnO_2)_4 . N_2O_5 + 4H_2O$, die man als halogenirte Nitrate auffassen kann. Die gechlorte Zinnverbindung giebt beim Erhitzen das Doppelchlorid $(SnCl_4)_3 . (NOCl)_4$. — IV. *Stickstoffoxyd* verhält sich Chloriden und Bromiden gegenüber als Reductionsmittel und giebt das Halogen unter Bildung von Oxychloriden und Oxybromiden des Stickstoffs ab, daher reducirt es Ferrichlorid und -bromid bei niedriger Temperatur. V. *Stickstoffdioxyd* ist den Chloriden und Bromiden gegenüber ein Oxydationsmittel, bei Jodiden findet die Oxydation schon bei gewöhnlicher Temperatur statt, wobei Jod frei gemacht wird. Besonders die Wismuthsalze liefern einfach zusammengesetzte Verbindungen, so entstehen aus dem Chlorid und Bromid das Oxychlorid BiOCl und Oxybromid BiOBr, die sonst auch durch Einwirkung von Luft oder Wasser erhalten werden können, während das Jodid mit Stickstoffdioxyd Oxyd bildet. — VI. Die Absorption des *Stickstoffoxyds* durch Eisensalze folgt nicht dem Gay'schen Gesetz und ist nicht nur von Temperatur und Druck, sondern auch von der Natur des Lösungsmittels und der des gelösten Salzes abhängig. Die mit den Haloidsalzen angestellten Versuche zeigen, dafs die Absorption um so geringer ist, je gröfser die Menge des Halogens, oder, gleichbedeutend, je geringer im Molekül der Procentgehalt an Eisen ist. Der Verfasser nimmt für Ferrochlorid in der Kälte die Formel Fe_2Cl_4 an und ebenso in allen festen Ferrosalzen die Gruppe $[Fe{=}Fe]^{IV}$, während in Lösung und bei höherer Temperatur das Eisen in den Ferrosalzen als zweiwerthiges Element aufzufassen sei. Der Unterschied der Constitution der Ferrosalze in fester Form oder in Lösung dürfte also ihr verschiedenes Verhalten gegenüber dem Stickstoffoxyd erklären. *Tl.*

N. S. Kurnakow. Ueber die Beziehung zwischen der Farbe und der Constitution der Haloiddoppelsalze [1]. — Schütze [2]) hat, von einer empirischen Regel Nietzky's ausgehend, den Zusammenhang zwischen der „Vertiefung“ und der „Erhöhung“ des Farben-

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 17, 207—235. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 9, 109; JB. f. 1892, S. 52.

tons und dem Eintritt verschieder Gruppen in das Molekül eines Farbstoffes gezeigt. Vertiefung nennt er die Verschiebung der Farbentöne nach dem rothen Theil des Spectrums, Erhöhung eine solche nach dem violetten Theil desselben. Erhöhend wirkt der Eintritt von H_2O, NH_3 u. s. w., z. B. ist $CoCl_3 . 4NH_3$ grün, $CoCl_3 . 5NH_3$ scharlachroth und $CoCl_3 . 6NH_3$ gelb. Bei der Bildung von Doppelsalzen findet Addition der Farben der einzelnen Componenten statt, während constitutive Farbenänderungen stets, wenn auch nur schwach, vertieft ausgedrückt sind. Betrachtet man von Doppelsalzen die isomeren Verbindungen von Typus $MCl_2 . M_1Cl_2 . 4NH_3$, so beweist der Unterschied der Farbe deutlich den Einfluſs, welchen die Vertheilung des Ammoniaks auf die Farbe der Verbindung ausübt, und übereinstimmend damit, lassen die charakteristischen physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser Doppelsalze keinen Zweifel an der Existenz von zwei scharf definirten Typen I. $(MX_2 . nA) . M_1X_2$ und II. $MX_2(M_1X_2 . nA)$, die sich durch die verschiedene Lage des Ammoniaks im Molekül unterscheiden [A ist gleich NH_3, C_5H_5N, $C_2H_4(NH_2)_2$, H_2O]. In Bezug auf Metall M nennt der Verfasser den Typus I normal, da die normale Farbe der Componente $MCl_2 . nA$ zugleich eine der Farbencomponenten des Doppelsalzes ist, den Typus II anormal, weil wir hier die Farbe der Componente MCl_2 in wasserfreiem Zustande betrachten. Für diese Doppelsalze schlägt der Verfasser den Namen Chlorometallite vor und nennt z. B. $CoCl_2(PtCl_2 . 4NH_3)$ Chlorokobaltit des Platodiamins. — Auſser diesen beiden Grenztypen muſs man noch einen dritten intermediären unterscheiden, mit der allgemeinen Formel $(MXn . mA)(M_1Xn_1 . mA)$ zu welchem die von A. Cossa dargestellten Doppelsalze [1]), z. B. $(PtCl_2 . A)_2 . (PtCl_2 . 4A)$ und $(PtCl_4 . A)_2 . (PtCl_2 . 4A)$, gehören. Der Verfasser beschreibt folgende Doppelsalze der ersten beiden Typen: I. *Chlorokobaltite*, $CoCl_2 . [PtCl_2 . 4A]$ [2]), werden im Allgemeinen erhalten durch Eintragen von fein zerriebenem $PtCl_2 . 4A$ in eine überschüssige, siedende, fast gesättigte Lösung von $CoCl_2 . 6H_2O$. — $CoCl_2(PtCl_2 . 4NH_3)$, blaue, rhomboidale Täfelchen, die in Salzsäure beständig sind, beim Lösen in Wasser in die Componenten und in kleinen Mengen eines gelben krystallinischen Körpers, vielleicht $\beta PtCl_2 . 2NH_3$?, zerfallen. — $CoCl_2(PtCl_2 . 4C_5H_5N)$, blaue, kleine Tafeln, die gegen Salzsäure weniger beständig, in Wasser aber mit rother Farbe löslich sind. —

1) Ber. 23, 2503; Zeitschr. anorg. Chem. 2, 182; 14, 367. — 2) J. russ. phys.-chem. Ges. 26, 10.

$CoCl_2(PtCl_2 . 2C_2H_8N_2)$, blaue Prismen, die gegen Salzsäure sehr beständig sind. — Die Farbe und die chemischen Reactionen zeigen, dafs die Base A in den beschriebenen Doppelsalzen an Platinchlorür gebunden ist. — Entsprechend den obigen Ausführungen sind auch die Doppelsalze des $CoCl_2$ und $CuCl_2$ mit salzsaurem Aethylendiamin in ihrer Farbe von derjenigen der wasserfreien Componenten abhängig, so bildet $CoCl_2[en . 2HCl]_2$ [1]) grofse blaue Tafeln, und das entsprechende Kupfersalz grofse quadratische Tafeln von bräunlichgelber Farbe. — II. *Chloroplatinite*, $PtCl_2 . (MCl_2 . 6NH_3)$, die Doppelsalze sind in Ammoniak unlöslich, werden durch Salzsäure zersetzt, durch Wasser ebenfalls unter Bildung einer unlöslichen basischen Verbindung. — $PtCl_2(CoCl_2 . 6NH_3)$. Da ammoniakalische Kobaltchloridlösungen sich an der Luft oxydiren, erfolgte die Darstellung in einer Wasserstoff- oder Kohlensäureatmosphäre mittelst eines vom Verfasser eigenst construirten Apparates. Zu wässerigem Ammoniak wurde tropfenweise Kobaltchloridlösung gegeben, bis der sich bildende Niederschlag basischer Salze aufhört, sich in dem überschüssigen Ammoniak aufzulösen. Die filtrirte Lösung wurde mit einer solchen von Kaliumplatinchlorür versetzt. Es schieden sich dünne, rechtwinklige Tafeln von gelblichrother Farbe aus, die mit Ammoniak, Alkohol und Aether gewaschen wurden. Die Verbindung ist in trockenem Zustande sehr beständig, verliert aber bei längerem Stehen über Schwefelsäure 2 Mol. Ammoniak. — $PtCl_2 . (NiCl_2 . 6NH_3)$ bildet vierseitige, rosafarbene Tafeln, mit violettem Tone, die getrocknet ein graugelbes Pulver bilden. — $PtCl_2 . (AgCl . 2NH_3)$ (Thomson) ist rosafarben. — $PtCl_2 . [AgCl . en]_2$ [1]) durch Behandlung schwacher Lösungen von $(AgCl)_2 . en$ in überschüssigem Aethylendiamin mit Kaliumplatinchlorür; mikroskopische, an der Luft sehr beständige hellrothe Tafeln. — III. *Hydratformen der Chlormetallite* mit anormaler Färbung. — *Chlorokobaltit*, $CoCl_2 . (CoCl_3 . 3en . nH_2O)$, aus den Componenten erhalten, bildet bis 2 cm lange, dunkelgrüne Nadeln, die gegen Salzsäure beständig sind, durch Wasser aber zersetzt werden; sie verlieren in der Hitze Wasser, behalten aber ihre äufsere Form bei, selbst bei 10 Proc. Wasserverlust. — *Chlorocuprit*, $CuCl_2(PtCl_2 . 4C_5H_5N . 6H_2O)$, von S. Hedin dargestellt, bildet schöne gelbe Tafeln, die an der Luft verwittern. — *Chlorocuprit*, $CuCl_2(CoCl_3 . 3en . H_2O)$, durch Verdunsten der wässerigen Lösung gleicher Theile $CuCl_2 . 2H_2O$ und $CoCl_3 . 3en . 3H_2O$; tafelförmige, gelbbraune Krystalle, die gegen Salzsäure

[1]) en = $C_2H_4(NH_2)_2$.

beständig sind. — *Chlorocuprite*, welche 25,48 Proc. Cl, 8,22 Proc. Cu, 37,01 Proc. Pt, 7,41 Proc. H_2O enthielten, denen aber mit Sicherheit eine Formel nicht gegeben werden konnte; sie entstanden beim Vermischen warmer Lösungen von molekularen Mengen Platoäthylendiaminchlorid und Kupferchlorid in Form einer glänzenden, grünbraunen, verfilzten Krystallmasse. Bei langsamem Abkühlen entstehen schöne Nadeln, die als Combinationen von Prismen der ersten und zweiten Reihe dem quadratischen System angehören. — Die entsprechende Bromverbindung wurde analog erhalten und bildet dunkelbraune Krystallnadeln von bronzefarbigem Glanz, deren Analyse 43,52 Proc. Br, 6,94 Proc. Cu, 28,78 Proc. Pt und 4,74 Proc. H_2O ergab. Alle diese Salze verlieren Wasser, ohne ihren Habitus auch nur im Geringsten zu verändern. — Die Thatsache der „Fixirung“ der Hydrate steht im Zusammenhang mit der Erniedrigung der Dissociationsspannung und Erhöhung der Temperaturen der Umwandlungspunkte (sogenannte invariante Systeme) der Hydratverbindungen bei der Bildung von Doppelsalzen, und es werden die auf Grund der Farbe gemachten Schlufsfolgerungen über die Vertheilung von Wasser, Ammoniak u. s. w. durch einen Vergleich mit der Beständigkeit der Doppelsalze bestätigt. Der Verfasser verweist zum Schlufs in Bezug auf die Eintheilung dieser Doppelsalze auf eine frühere Arbeit[1]) von ihm und erwähnt, dafs diese Eintheilung mit den Versuchen von J. Thomson[2]) über die Lösungswärmen der Haloidsalze vollkommen im Einklang steht. *Tl.*

Allgemeine analytische Methoden.

Robert Otto. Anleitung zur Ausmittelung der Gifte und zur Erkennung der Blutflecken bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen. Siebente Auflage. Mit eingedruckten Holzstichen und einer farbigen Tafel. 8°. VIII und 299 S. Braunschweig 1896, Friedr. Vieweg u. Sohn. Preis 8 Mk. — Auch die neue Auflage besitzt alle Vorzüge, durch die das allbekannte Werk sich bisher zum unentbehrlichen Wegweiser bei der Ausführung gerichtlicher Untersuchungen gemacht hat. Neu hinzugekommen sind die Methoden zur Auffindung einiger neuen Alkaloide und des Kaliumchlorats, sowie die gesetzlichen Vorschriften über die Verwendung

---

[1]) N. Kurnakow, J. russ. phys.-chem. Ges. 26, 697—716. — [2]) J. Thomson, „Thermochemische Untersuchungen“ 2, 216.

ditio
pt Cl
lig
dal
chlor
sin
Ae
Com
Tafe
vo
6
Salz
unlö
ammo
n, erf
reatme
parate
oridlös
ze auf
e filtri
lorür
on gell
ether
ustand
chwefe
ierseiti
in gra
st rosa
Lösung
Kalium
hellrot.
anorm
aus de
Nadel
zerset
ihre
Chlo

mit hel- und
von
Doll.
einem
das Kalium
und
lassen-
innern
nach-
wird
zum
ist die
statt
Das
senden
Tl.
rohr-
man
etwas

wendung von Kaliumcadmiumcyanid läfst sich Schwefel neben Tellur und Selen auffinden. Bei Zusatz von Kaliumrhodanid lassen sich Spuren von Cadmium neben der 200 fachen Menge Zink nachweisen, indem der Fleck beim Erhitzen scharlachroth wird. Zink läfst sich durch Kobaltlösung nachweisen. Aluminium giebt schlechte Resultate. Die Methode läfst sich auch in der organischen Chemie verwenden. *Op.*

W. Florence. Darstellung mikroskopischer Krystalle in Löthrohrperlen [1]). — Verfasser hat die zuerst von Rose beobachtete Bildung von Krystallen in der Boraxprobe genauer untersucht. An Stelle des Borax empfiehlt Verfasser die Verwendung von Kaliumnatriumborat, das dargestellt wird durch Eindampfen einer aus gleichen Theilen Natrium- und Kaliumborat bestehenden Lösung. Dem Borat setzt Verfasser noch Bleioxyd zu, nicht nur um den Schmelzpunkt des Borats zu erniedrigen, sondern auch um den Sättigungsgrad der Perle in günstiger Weise zu beeinflussen. Die Farbe der bleioxydhaltigen Natrium-Kaliumboratperle ist in der Hitze blutroth und wird beim Erkalten grünlichgelb, schliefslich smaragdgrün. Man soll nur die zur Krystallisation nothwendige Menge eintragen, weil bei schwacher Sättigung die Krystallausscheidung langsamer vor sich geht und die Krystalle daher gröfser ausfallen. Um die Perle unter dem Mikroskop betrachten zu können, mufs man ihr eine flache Gestalt geben, was am besten durch Plattdrücken der geschmolzenen Perle zwischen zwei dicken Glastäfelchen geschieht, wie solche zur Befestigung von Gesteinsschliffen angewandt werden. Verfasser hat die Oxyde einer grofsen Anzahl von Metallen untersucht, vor allem die, die in den sogenannten seltenen Erden vorkommen. Die ausführliche Abhandlung, deren Einzelheiten in einem Referat nicht wiederzugeben sind, wird durch zahlreiche Abbildungen erläutert. *Op.*

H. Bornträger. Ueber das Verhalten der wichtigsten Metallsalze gegen salpetrige Säure und Wasserstoffsuperoxyd [2]). — Die Unterschiede im Verhalten von concentrirter Natriumnitritlösung und Wasserstoffsuperoxyd gegen Metallsalze finden sich in einer Tabelle zusammengestellt. Am wichtigsten ist das Verhalten beider Reagentien gegen Urannitrat, Eisenvitriol und Thonerde. Mit Hülfe beider kann man Uran in jeder gewünschten Farbe aus seinen Lösungen quantitativ ausfällen und von den Metallen der III. und IV. Gruppe trennen. Ferner gelingt eine neue Trennung von Eisen und Aluminium, indem die Oxydsalzlösung mit

---

[1]) Jahrb. Mineral. 1898, II, 102—146. — [2]) Deutsche Chemikerzeit. 13, 66.

Zink reducirt wird; man neutralisirt und fällt alles Eisen als Eisengelb durch Aufkochen mit Wasserstoffsuperoxyd. *Tl.*

H. Bornträger. Ueber das Verhalten der wichtigsten Metalloxyde der III. und IV. Gruppe gegen verschiedene Reagentien [1]). — Der Verfasser schlägt zur Trennung der Metalle der III. und IV. Gruppe den Gebrauch einiger in der Praxis der Billigkeit halber angewandten Reagentien vor und verfährt folgendermafsen: Man fällt mit einem Ueberschufs von kohlensaurem Kalk aus neutraler Lösung Thonerde, Chromoxyd, Eisenoxyd und Uranoxyd, löst den Niederschlag in Salzsäure, neutralisirt, fügt überschüssiges Schwefelnatrium hinzu und kocht, wobei Thonerde und Chromoxyd in Lösung bleiben, die nach Fresenius weiter getrennt werden. Die Sulfide von Eisen und Uran werden in Salzsäure gelöst, mit Salpetersäure oxydirt und Eisen durch überschüssiges Ammoniumcarbonat gefällt. — Das erste Filtrat von der Kalkfällung, welches nur noch Mangan, Zink, Kobalt und Nickel enthält, wird mit überschüssigem Schwefelnatrium gekocht; Kobalt, Mangan und ein Theil des Zinks werden ausgeschieden, während der kleinere Rest des Zinks und alles Nickel in Lösung bleiben. Kobalt wird jetzt mit Kaliumnitrit gefällt und die Trennung von Nickel und Zink, sowie von Mangan und Zink nach Fresenius durchgeführt. *Tl.*

G. Possetto. Ueber eine neue systematische Methode zur gleichzeitigen qualitativen Analyse der Basen der IV. Gruppe und der seltenen Erden [2]). — Schwefelammonium und Ammoniak fällen aus einer Lösung, die von allen durch Schwefelwasserstoff in saurer Lösung fällbaren Elementen befreit ist, die Hydrate von Eisen, Chrom, Aluminium, Cer, Lanthan, Thorium, Zirkon, Yttrium, Uran, Beryllium, Didym und die Sulfide von Baryum, Strontium, Calcium, Magnesium. Der gut ausgewaschene Niederschlag wird mit Salzsäure in der Wärme behandelt, wobei Nickel und Kobalt in Lösung gehen. Die salzsaure Lösung wird mit wenig Salpetersäure versetzt, gekocht, abgekühlt und bis zur alkalischen Reaction mit concentrirter Kalilauge versetzt. Hierdurch werden alle Elemente gefällt mit Ausnahme des Berylliums, welches aus dem Filtrat durch Zusatz von Wasser und Erwärmen niedergeschlagen wird. Kocht man den Hauptrückstand mit Kalilauge, so gehen Aluminium und Zink in Lösung. Wird der Rückstand mit Ammoncarbonat behandelt, so sind — nach etwa

[1]) Deutsche Chemikerzeit. 13, 73—74. — [2]) Giorn. Farm. Chim. 48, 49—54; Ref. Chem. Centr. 69, I, 634—635.

zwölf Stunden Stehen — die Dicarbonate der seltenen Erden in Lösung gegangen, während Mangan, Eisen, Chrom, die Phosphate, Borate und Oxalate der Erdalkalien ungelöst zurückbleiben. Die Lösung der seltenen Erden wird so lange gekocht, bis die Carbonate ausfallen. Im Niederschlag weist Verfasser die einzelnen seltenen Erden folgendermaſsen nach. Cer ist anwesend, wenn beim Uebergieſsen einer Probe des Rückstandes mit Wasserstoffsuperoxyd die Farbe derselben von Weiſs in Gelb übergeht. Färbt sich der Rückstand, in einem Schälchen mit einem Jodkrystall zusammengebracht, blau, so ist Lanthan vorhanden. Ein Theil des Niederschlags wird in verdünnter Salzsäure gelöst und auf 100° erhitzt. Färbt sich darin ein Streifen Curcumapapier orangeroth, so ist Zirkon zugegen. Versetzt man die salzsaure Lösung mit Ferrocyankalium, so giebt sich die Anwesenheit von Uran durch entstehende Rothfärbung zu erkennen. Entsteht beim Behandeln der salzsauren Lösung mit Natriumdicarbonat ein weiſser Niederschlag, der sich im Ueberschuſs des Fällungsmittels wieder löst, so ist Didym vorhanden. Um Thor, Zirkon, Cer und Yttrium zu erkennen, wird die salzsaure Lösung mit Kalilauge neutralisirt und mit Kaliumsulfatkrystallen gekocht. Hierbei fallen Thorium, Zirkon und Cer als Doppelsulfate aus. Yttrium bleibt in Lösung und fällt auf Zusatz von Ammoniak als Hydrat aus. Kocht man die Doppelsulfate mit Salzsäure, so löst sich das des Zirkons nicht. Cer und Thorium werden als Oxalate gefällt. Die Oxalate werden in concentrirter Ammoniumoxalatlösung gelöst. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich Ceroxalat aus und bei Zusatz von Ammoniak fällt Thoriumhydrat. *Op.*

C. Graebe. Ueber Arbeiten mit Schwefelwasserstoff[1]. — Verfasser führt dieselben in geschlossenen Flaschen aus, und benutzte dazu früher die Drechsel'schen Waschflaschen. Dieselben sind jetzt durch andere ersetzt, von der Art, daſs der die Flasche verschlieſsende eingeschliffene Stöpsel durch eine an der betreffenden Stelle erzeugte und geschliffene Erweiterung der Einleitungsröhre gebildet wird. Die Flaschen sind so groſs, daſs sie zu zwei Drittel mit der zu sättigenden Flüssigkeit gefüllt werden. Man hebt anfangs den Stöpsel etwas, um die Luft hinauszulassen, und verschlieſst dann. Es tritt dann immer nur so viel Gas in die Flasche ein, als verbraucht wird. Bei Ausfällungen, die in der Hitze vorgenommen werden, beginnt das Einleiten erst, nachdem das Erhitzen unterbrochen ist. Bei gröſseren Flaschen kann

[1] Ber. 31, 2981—2982.

man auch, wie bei den Tropffläschen, oben eine seitliche Oeffnung anbringen, die durch Drehen des Stöpsels beliebig geöffnet oder geschlossen werden kann. Bei gröfseren Operationen verwendet Verfasser einfache Flaschen oder Kolben, deren Hals durch einen einfach durchbohrten Korken mit Einleitungsröhre verschlossen ist. Durch Anwendung verschlossener Gefäfse vermeidet Verfasser die Belästigung durch den unangenehmen Geruch des Gases und erzielt eine grofse Ersparnifs an Schwefeleisen und Säure. *B.*

A. Rawitsch. Methode der qualitativen Analyse ohne Benutzung von Schwefelwasserstoff[1]. — Verfasser schlägt folgendes Schema vor:

Analyse + $(NH_4)_2S$			
Niederschlag: III, IV, Ph + verdünnte HCl		Lösung: I, II und V + HCl	
Niederschlag IV, Ni, Co	Lösung Ph, III aufser Ni, CO	Niederschlag V	Lösung I u. II

Die Gruppen sind: I. K, Na; II. Ca, Sr, Ba, Mg; III. Al, Cr, Fe, Zn, Mn; IV. Ag, Hg, Pb, Cu, Cd, Ni, Co, Bi; V. As, Sb, Sn; Ph die Phosphate der II. Gruppe. Nachdem durch Ausfällen mit HCl die Lösung von Ag, Hg und einem Theil Pb befreit ist, wird sie mit überschüssigem, gelbem Schwefelammonium versetzt. Damit das Schwefelcadmium und Schwefelkupfer nicht in Lösung gehen, mufs die Lösung bei der Fällung erwärmt und zum Auswaschen des Niederschlags eine Ammoniumacetatlösung benutzt werden. Die Analyse der I., II. und III. Gruppe geschieht wie üblich. Nur wird die Trennung von Mn und Zn durch Fällung mit Ammonsulfat und Behandlung mit 25 proc. Essigsäure zur Lösung des Mangansulfids ausgeführt. Die IV. Gruppe wird durch Kochen mit HNO_3 von dem Quecksilbersulfid getrennt, die Säure abgedampft, aus der stark verdünnten Lösung das Wismuth mit Chlorammonium ausgefällt, aus der Lösung das Blei mit Schwefelsäure gefällt. Die neutralisirte Lösung wird mit Natriumthiosulfat unter Zusatz von drei Tropfen HCl gekocht, wobei Ni und Co in der Lösung bleiben, und CuS und CdS ausfallen. Die letzten können mit KCN getrennt werden. — Eine der angeführten ähnliche Methode wurde von Bischoff[2] angegeben. *Tit.*

M. Vogtherr. Ueber den Ersatz des Schwefelwasserstoffs und des Schwefelammoniums in der Analyse[3]. — Als Ersatz für

[1] J. russ. phys.-chem. Ges. 30, 761—766. — [2] Bericht des Kölner Realgymnasiums für 1862. — [3] Ber. deutsch. pharm. Ges. 8, 228—240.

den Schwefelwasserstoff und das Schwefelammon in der analytischen Praxis schlägt Verfasser das Ammoniumdithiocarbonat vor. Man stellt es dar, indem man 5 Gewthle. Schwefelkohlenstoff mit 9 Thln. Ammoniak von 20 Proc. mischt und beide bei gewöhnlicher Temperatur so lange unter öfterem Umschütteln in Berührung läfst, als noch Schwefelkohlenstoff aufgelöst wird. Hiernach neutralisirt man das überschüssige Ammoniak mit Salzsäure oder Essigsäure soweit, dafs der entstehende gelbe Niederschlag der freien Dithiokohlensäure nur noch langsam wieder aufgelöst wird und verdünnt auf das drei- bis vierfache Volumen. Das Reagens enthält dann etwa 10 bis 12 Proc. $CO(SNH_4)_2$, etwa 8 Proc. NH_4Cl, kleine Mengen Rhodanammonium und Schwefelammonium und besitzt eine orangegelbe Farbe. Man kann Tage lang damit experimentiren, ohne durch Schwefelwasserstoffgeruch belästigt zu werden. Es ist wenigstens ebenso haltbar wie Schwefelammonium und kann in einer Stärke bis zu 30 Proc. Ammoniumdithiocarbonat erhalten werden. Verfasser beschreibt im Einzelnen das Verhalten des Reagens gegen Metallsalzlösungen. Mit diesem Reagens gestaltet sich der Gang der qualitativen Analyse folgendermafsen: Nach dem Ausfällen von Blei-, Silber- und Mercurosalzen mit Salzsäure erhitzt man die Lösung zum Sieden und versetzt sie so lange mit Ammoniumdithiocarbonat, als noch ein Niederschlag gebildet wird. Es werden hierdurch gefällt Arsen, Kupfer, Antimon, Wismuth, Blei, Quecksilber, Cadmium, Kobalt zum Theil (?). Den abfiltrirten und mit heifsem Wasser gewaschenen Niederschlag erwärmt man mit dem Reagens und filtrirt ab; das Filtrat wird mit Salzsäure bis zur sauren Reaction versetzt. Im Niederschlag sind enthalten Arsen, Antimon, Zinn und Kupfer als Sulfide. In Ammoniumdithiocarbonat bleiben unlöslich: Wismuth, Blei, Quecksilber, Cadmium und Kobalt. Die Trennung dieser beiden Gruppen ist ähnlich der früheren Trennung dieser Körper (mit Ausnahme von Kupfer und Kobalt). Der weitere Gang der Analyse ist der übliche. *Op.*

Joseph Klein. Ueber den Ersatz des Schwefelwasserstoffs und des Schwefelammoniums in der Analyse [1]). — Verfasser macht darauf aufmerksam, dafs er bereits früher [2]) zum Zwecke der quantitativen Trennung der Schwermetalle das dithiocarbaminsaure Ammon angewandt hat. Eine Uebertragung der Verwendung dieses Salzes in die qualitative Analyse hat Verfasser nicht versucht, weil alle Erfahrungen gezeigt haben, dafs im systematischen

---

[1]) Ber. deutsch. pharm. Ges. 8, 289—290. — [2]) Rep. anal. Chem. 7, 629.

Gang der Analyse der Schwefelwasserstoff nicht ersetzt werden kann. Nach dem Verfasser ist das Vogtherr'sche Reagens kein dithiokohlensaures Ammoniak, sondern eine Mischung von dithiocarbaminsaurem und sulfokohlensaurem Ammoniak, Rhodanammonium und Schwefelammonium. *Op.*

F. W. Clarke und W. F. Hillebrand. Gesteinsanalysen mit einem Capitel über analytische Methoden [1]). — Die Abhandlung enthält eine ausführliche Zusammenstellung aller Mineralanalysen, welche in den Laboratorien der Geological Survey im Laufe der Zeit ausgeführt wurden. Verfasser berechnen aus den Analysen die durchschnittliche Zusammensetzung aller eruptiven und krystallinischen primären Gesteine. Die Mittelwerthe sind: Sauerstoff 47,13, Silicium 27,89, Aluminium 8,13, Eisen 4,71, Calcium 3,53, Magnesium 2,64, Kalium 2,35, Natrium 2,68, Titan 0,32, Wasserstoff 0,17, Kohlenstoff 0,13, Phosphor 0,9, Mangan 0,07, Schwefel 0,06, Baryum 0,04, Chrom 0,01, Nickel 0,01, Strontium 0,01, Chlor 0,01, Fluor 0,01. Von den übrigen Elementen erreicht die Menge keiner im Durchschnitt 0,01 Proc. Die Analysen zeigen die beständige Gegenwart von Baryum und Strontium in Eruptivgesteinen und krystallinen Schiefern. — In einem besonderen Kapitel sind die angewandten analytischen Methoden beschrieben, die sehr wichtige, auf eigenen Untersuchungen der Chemiker der Geological Survey beruhende Vorschriften enthalten. *Op.*

Theodore William Richards. Ueber die Ursache der Aufnahme und Abgabe von occludirten Gasen durch Metalloxyde [2]). — Es wurde nochmals die Zusammensetzung der Gase untersucht, die bei Erhitzung von Oxyden abgegeben werden, die aus Nitraten durch Glühen hergestellt sind. Die Menge des Gases ist bei *Kupferoxyd* unterhalb 850° von der Dauer des Glühens unabhängig und nur von der Temperatur abhängig. Oberhalb 850°, wo das Kupferoxyd schon zum Theil in Kupferoxydul übergeht, hängt die Menge des Gases von der Temperatur und der Zeit des Glühens ab. Je höher die Temperatur ist, um so mehr steigt das Verhältnifs von Sauerstoff zu Stickstoff in dem entwickelten Gase. Bei Zinkoxyd ist nur unter 750° die Menge des Gases von der Zeitdauer der Erhitzung auf constante Temperatur unabhängig. Wahrscheinlich sind basische Nitrate, die sich erst bei höherer Temperatur unter theilweiser Festhaltung des Sauerstoffs zersetzen, die Ursache der Gasabgabe. Die durch Glühen von Carbonaten

---

[1]) Bull. U. St. Geol. Survey Nr. 148; Ref. Jahrb. Mineral. 1898, I, 477—478; Chem. Centr. **69**, II, 556, 641. — [2]) Amer. Chem. J. **20**, 701—732.

erhaltenen Oxyde occludiren keine Gase. Die Erscheinung der Gasocclusion durch Oxyde ist namentlich für Atomgewichtsbestimmungen von Wichtigkeit. *Bdl.*

Fanny R. M. Hitchcock. Vorläufige Notiz über die Reduction von Metalloxyden bei hoher Temperatur [1]). — Verfasserin hat mit Friedheim zusammen gefunden, daſs der Gewichtsverlust gewisser Metalloxyde bei der Reduction mit Wasserstoff nicht allein auf Sauerstoffverlust zurückzuführen ist. Versuche, die bei hoher Temperatur ausgeführt wurden, zeigten, daſs auch Stickstoff, wenn auch sehr langsam, abgegeben wird, wenn man Molybdänsäure oder Wolframsäure im Wasserstoffstrome reducirt. Nimmt die Temperatur ab, so sinkt auch die Menge des Stickstoffs, während bei der Temperatursteigerung sich die Menge desselben vermehrt. Obgleich nun das Spectrum dieses abgegebenen Gases nur für Stickstoff spricht und Argon sowie Helium selbst in Spuren sich nicht nachweisen lieſsen, waren die Dichten des Gases anormal und zeigten die Anwesenheit von Gasen an, die leichter bezw. schwerer als Stickstoff sind. Die Dichten auf $H = 1$ bezogen schwankten zwischen 2 und 8, wenn die Reduction in einem Glaserofen ausgeführt wurde, während bei einem Lorenzofen sie zwischen 22 und 26 lagen. Im letzteren Gase könnte Argon enthalten sein. Auch bei Gasen, die aus anderen Metalloxyden erhalten wurden, konnte Stickstoff in gröſserer oder geringerer Menge erkannt werden, und mögen die niedrigen Befunde für Atomgewichte, die man nach der Reductionsmethode erhält, daraus sich erklären. Eisenoxyd, erhalten aus Eisenoxalat (aus Clavierdraht) gab deutlich Stickstoff. Die Versuche werden mit anderen Oxyden fortgesetzt. *Tr.*

C. Glaser. Natriumperoxyd in der quantitativen Analyse [2]). — Verschiedene Autoren haben Natriumperoxyd für die quantitative Analyse als gutes Aufschluſsreagens vorgeschlagen. Der Verfasser bestätigt deren Angaben und wendet sich gegen Kaſsner's Behauptung [3]), daſs Eisen durch Natriumperoxyd nicht oxydirt, sondern reducirt würde. Bei genügendem Ueberschuſs an Reagens tritt vollständige Lösung auch hierbei ein, wenn die Flüssigkeit genügend kalt gehalten wird. Ebenso lassen sich entgegen Clark's [4]) Angabe Schwefelbestimmungen in Koks und Kohlen leicht ausführen, ohne daſs durch zu heftige Einwirkung Verluste zu befürchten sind, wenn man die Substanz im Silber- oder

[1]) Amer. Chem. Soc. J. **20**, 232—233. — [2]) Daselbst, S. 130—133. — [3]) Arch. Pharm. **232**, 226. — [4]) Chem. Soc. J. **63**, 1079; JB. f. 1893, S. 2043.

Nickeltiegel zunächst unter Soda und Natriumhydroxyd bis zum Aufhören der Gasentwickelung schmilzt und dann so lange kleine Mengen Natriumperoxyd zufügt, wobei jedesmal das Ende der lebhaften Reaction abgewartet werden mufs, bis aller Kohlenstoff verbrannt ist. Bei Analysen von Koks ist dies nach fünf, von Kohle nach zehn Minuten schon der Fall; Asphalt braucht nur wenig länger. Die Schwefelbestimmung geschieht in der Schmelze nach bekannter Weise. Nicht zu empfehlen ist die Anwendung des Peroxyds bei der Untersuchung von Chromerzen, weil mit einer Operation die Oxydation nie vollständig ist. *Tl.*

L. Vanino. Ueber die Anwendung alkalischer Formaldehydlösung in der quantitativen Analyse [1]). — Während Formaldehyd bei gewöhnlicher Temperatur auf Verbindungen des Goldes und Silbers, ebenso wie früher [2]) gezeigt auf Wismuth, sehr langsam einwirkt, werden diese Metalle auf Zusatz von Kali- oder Natronlauge in wenigen Secunden ausgeschieden. Zur quantitativen Bestimmung fügt man zu Goldchloridlösung käufliches Formalin, dann einige Tropfen Natronlauge und erwärmt auf dem Wasserbade. Man filtrirt ab und unterzieht das Filtrat einer nochmaligen Fällung. Das niedergeschlagene Metall wird mit Wasser und Alkohol gewaschen und bei 180° getrocknet oder geglüht. Die gefundenen Zahlen stimmen gut mit der Berechnung. Auf die gleiche Art gelingt die quantitative Bestimmung von Silber. Mit Hülfe von Formaldehyd kann man ferner Chlorsilber leicht in metallisches Silber überführen, eine Methode, die der Verfasser für sehr geeignet zur Aufarbeitung von Silberrückständen empfiehlt. Man versetzt Chlorsilber mit Natronlauge oder Kalkwasser und Formaldehyd, wobei sich nach kurzer Zeit aus dem gebildeten braunen Silberoxyd Silber als schwarzes lockeres Pulver abscheidet, welches beim Reiben metallischen Glanz annimmt. Brom- und Jodsilber eignen sich nicht so gut dazu. *Tl.*

P. Jannasch. Ueber quantitative Metalltrennungen in ammoniakalischer und saurer Lösung durch Hydroxylamin und durch Hydrazin [3]). — Der Verfasser hat in Gemeinschaft mit J. Mai bereits 1893 die Anwendung von salzsaurem Hydroxylamin in die Analyse eingeführt [4]) und beansprucht für diese Methode die Priorität. Neuerdings hat V. Lenher [5]) das Hydroxylaminverfahren zur Atomgewichtsbestimmung des Selens benutzt. Der Verfasser

---

[1]) Ber. 31, 1763—1765. — [2]) Daselbst, S. 1303. — [3]) Daselbst, S. 2377—2394. — [4]) Ber. 26, 1786; JB. f. 1893, S. 2125. — [5]) Chemikerzeit. 22, 105.

stellt binnen Kurzem eine Neubestimmung des Atomgewichts von Tellur in Aussicht.

P. Jannasch und G. Devin. I. *Die Trennung des Quecksilbers von den Metallen der Schwefelwasserstoffgruppe.* 1. *Trennung des Quecksilbers vom Kupfer.* Zur Lösung von je 0,2 bis 0,4 g Sublimat und Kupfersulfat in 50 ccm Wasser wurden 1 g Weinsäure, 25 ccm concentrirtes Ammoniak und 20 ccm einer 10 proc. Hydroxylaminchlorhydratlösung zugesetzt, wobei die ursprüngliche grüne Farbe verschwindet. Durch viertelstündiges Erhitzen dieser Lösung über freier Flamme wird alles Quecksilber metallisch niedergeschlagen. Man läfst mehrere Stunden absitzen, filtrirt, wäscht mit warmem Wasser aus, löst Filter und Quecksilber in starker rauchender Salpetersäure, dampft damit mehrere Male zur Trockne, nimmt den Rückstand mit Salzsäure, eventuell unter Zusatz von Kaliumchlorat, auf und fällt bei 70 bis 80° mit Schwefelwasserstoff. Aus dem Filtrat, welches die Gesammtmenge Kupfer enthält, vertreibt man Ammoniak durch Erhitzen, fügt Bromwasser hinzu, säuert mit Salzsäure an und fällt das Kupfer durch Rhodankalium. — 2. *Trennung von Quecksilber und Wismuth.* Die Abscheidung des Quecksilbers geschah wie vorher, während das Wismuth aus dem Filtrat durch Ansäuern mit Salzsäure und Fällen mit Schwefelwasserstoff erhalten wurde. Das Wismuthsulfid wurde mittelst verdünnter Salpetersäure, Bromwasser und Wasserstoffsuperoxyd gelöst, vom abgeschiedenen Schwefel abfiltrirt, als Hyperoxydhydrat gefällt und im Platintiegel gewogen. — 3. *Trennung von Quecksilber und Blei*, 4. *von Quecksilber und Cadmium*, 5. *von Quecksilber und Arsen*, 6. *von Quecksilber und Antimon*, 7. *von Quecksilber und Zinn.* Bei diesen Trennungen wurde das Quecksilber ganz analog ausgefällt; aus den Filtraten wurde das Blei als Sulfid gefällt und in Hyperoxydhydrat oder Sulfat übergeführt, das Cadmium als Sulfid gefällt und in Carbonat übergeführt. Arsen wurde durch Magnesiumchlorid gefällt. Antimon und Zinn als Sulfide gefällt und als SbO_2 bezw. SnO_2 gewogen. Die angeführten Analysen stimmen gut mit der Theorie überein.

P. Jannasch und F. Alffers. II. *Die Trennung des Quecksilbers von Molybdän und Wolfram, sowie von den Metallen der Schwefelammoniumgruppe.* Die Methode gestattet auch eine Bestimmung der Schwefelsäure selbst bei Gegenwart von Nitraten in derselben Substanzmenge. — 1. *Trennung von Quecksilber und Molybdän.* Je 0,3 g Sublimat und molybdänsaures Ammon wurden in einer Porcellanschale in 50 ccm Wasser, einigen Tropfen Salz-

säure und 3 bis 4 g Weinsäure gelöst, das Quecksilber bei 70° durch Zusatz einer Lösung von 3 g Hydroxylamin in 30 bis 40 ccm Ammoniak gefällt und nach zwei Stunden filtrirt. Aus dem Filtrat erhielt man das Molybdän nach Zusatz von 60 ccm Schwefelammonium durch halbstündiges Kochen mit Salzsäure als Sulfid, welches abfiltrirt und im Sauerstoffstrom geglüht wurde, wobei das Filter gesondert zu veraschen ist. — 2. *Trennungen von Quecksilber und Wolfram.* Bei gleichem Arbeiten erhielt man hier für Quecksilber gute, für Wolfram jedoch nicht völlig genaue Resultate. — 3. *Trennung von Quecksilber und Aluminium.* Die Abscheidung des Quecksilbers wird bei Gegenwart von Oxalsäure vorgenommen. Zur Bestimmung des Aluminiums wird das Filtrat zur Trockne gedampft, geglüht und als Al_2O_3 gewogen, man kann aber auch nach Zerstörung der Oxalsäure durch Ammoniak fällen. — 4. *Trennung von Quecksilber und Chrom.* Die Trennung geschieht wie die voraufgehende. — 5. *Trennung von Quecksilber und Mangan.* Die Ausscheidung des Quecksilbers geschieht in saurer oder ammoniakalischer Lösung wie oben. Das Filtrat wird mit grofsen Ueberschüssen von Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd versetzt und scheidet beim Kochen nach 15 Minuten unter starker Gasentwickelung alles Mangan als Hyperoxydhydrat ab. — 6. *Trennung von Quecksilber und Kobalt* und 7. *von Quecksilber und Nickel.* Die Abscheidung von Quecksilber geschieht nach Zusatz von Weinsäure wie oben; Nickel und Kobalt werden aus dem Filtrat durch Schwefelammonium gefällt. — 8. *Trennung von Quecksilber und Uran.* Quecksilber wird nach Zusatz von Oxalsäure wie oben gefällt; das Filtrat wird eingedampft, der Rückstand im Platintiegel vor dem Gebläse geglüht und im Wasserstoffstrom zu Uranoxydul reducirt.

P. Jannasch und W. Heimann. III. *Trennungen der Selen- und Tellursäure von der Schwefel- und Phosphorsäure.* 1. *Trennung von Selen- und Schwefelsäure.* Das Selen fällt aus Lösungen beim anhaltenden Kochen mit viel überschüssigem salzsaurem Hydroxylamin quantitativ aus; das Filtrat wird nach dem Ansäuern mit Baryumchlorid gefällt. — 2. *Trennung von Selen- und Phosphorsäure.* Die Selenabscheidung geschah ebenso; im Filtrat wurde die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt. — 3. *Trennung von Tellur- und Schwefelsäure.* Die Trennung bot anfangs Schwierigkeiten, gelang aber endlich durch anhaltendes Kochen der Lösungen mit überschüssigem Hydroxylamin auf Zusatz von viel Ammoniak, wobei Tellur quantitativ ausfiel. 4. *Trennung von Tellur- und Phosphorsäure.* Dieselbe geschah

genau ebenso; die Phosphorsäure wurde als Magnesiumpyrophosphat bestimmt. — Es wurde angenommen, dafs Selen und Tellur in den Lösungen als Gemische von seleniger bezw. telluriger Säure und Selen- bezw. Tellursäure vorlagen.

P. Jannasch und M. Müller. IV. *Quantitative Trennung von Selen und Tellur.* Die Trennung der beiden Elemente gelingt nur in sehr concentrirten und stark salzsauren Lösungen, wobei durch anhaltendes etwa einstündiges Kochen nach Zusatz von 8 bis 10 g salzsaurem Hydroxylamin zu 70 bis 100 ccm Flüssigkeit nur Selen quantitativ ausgeschieden wird, welches man im Glaswolle-Asbestrohr abfiltrirt, gut wäscht und bei 100 bis 110° trocknet. Das gelbe Filtrat wird durch Einengen von dem Haupttheil der Salzsäure befreit, mit 1 bis 2 g Hydroxylaminchlorhydrat und nach Zusatz von viel überschüssigem Ammoniak noch mit 6 bis 8 g salzsaurem Hydroxylamin versetzt und am Rückflufskühler anhaltend gekocht, wobei Ammoniak stetig ersetzt werden mufs. Das Tellur fällt in schwarzen Flocken aus. Die Ausfällung von Selen durch Hydroxylamin verläuft nach der Gleichung: $4\,NH_2.OH + SeO_2 = Se + 6\,H_2O + 4\,N$.

P. Jannasch. V. *Ueber die Trennung des Selens und Tellurs von Metallen.* 1. *Trennung von Tellur und Palladium.* Etwa 0,4 g der Legirung, in der Kälte der Einwirkung von Bromdämpfen ausgesetzt, vergröfsern ihr Volumen unter Bildung von braunrothen Verbindungen. Durch schwaches Erhitzen im Kohlensäure-Bromstrom wurde dann das flüchtige Bromtellur in eine Vorlage mit 25 ccm Salzsäure und 75 ccm Wasser überdestillirt. Nach zwei Stunden und Erhitzen bis zur Rothgluth läfst man den Apparat im Bromstrome erkalten. Das zurückgebliebene dunkelrothbraune Palladium wurde in Königswasser gelöst, eingedampft, mit Salzsäure nochmals eingedampft, wieder aufgenommen und durch Schwefelwasserstoff gefällt. Im Destillat wird das Tellur wie in der vorangehenden Arbeit bestimmt. 2. *Trennung von Selen und Baryum.* Zunächst wurde selenigsaures Kalium aus der Lösung von theoretischen Mengen von Bikaliumcarbonat und Selendioxyd in zerfliefslichen Tafeln dargestellt, die durch Waschen mit Alkohol leicht zu reinigen sind. Man löst die Krystalle in Wasser und fällt durch Chlorbaryum Baryumselenit aus, welches sehr sorgfältig ausgewaschen und dann getrocknet wird. Aus einer verdünnten Lösung von Baryumselenit in Salzsäure wird durch Kochen mit Hydroxylamin alles Selen quantitativ abgeschieden.

P. Jannasch und M. Müller. VI. *Ueber die quantitative Bestimmung von Selen und Tellur mittelst schwefelsauren Hydrazins.*

Die Fällung des Selens mittelst Hydrazin geschah in schwach saurer Lösung ganz analog der mittelst Hydroxylamin. Tellur fällt ebenfalls aus salzsaurer, nicht aber aus salpetersaurer Lösung, am besten jedoch aus ammoniakalischer Lösung durch anhaltendes Kochen mit schwefelsaurem Hydrazin. Tellur scheint in heifser verdünnter Schwefelsäure nicht ganz unlöslich zu sein, was hierbei zu beachten ist. *Tl.*

A. Villiers. Nachweis und Trennung der Magnesia und des Manganoxyds in Gegenwart von Säuren, welche mit diesen Basen unlösliche Salze bilden. Nachweis von Fe, Cr, Al; Ca, Ba, Sr, Mg, Mn in Gegenwart von Säuren, welche mit diesen Metallen unlösliche Salze bilden [1]. — Man zerstört organische Substanzen durch Glühen; die Kieselsäure wird nach der bekannten Methode durch Eindampfen mit Salzsäure, Phosphorsäure nach der Molybdatmethode bestimmt. Oxalsäure bei Anwesenheit von Phosphorsäure erkennt man in der salzsauren Lösung nach Zusatz einiger Tropfen Manganchlorid oder -nitrat an der beim Oxydiren mit Salpetersäure auftretenden, lebhaften Kohlensäureentwickelung, während Oxalsäure allein durch Zusatz eines löslichen Kalksalzes und von Natriumacetat nachgewiesen wird. Zur weiteren Untersuchung zerstört man die Oxalsäure durch die erwähnte Reaction mittelst Manganchlorid und Salpetersäure. Die Phosphorsäure wird aus siedender essigsaurer Lösung durch einen sehr grofsen Ueberschufs von Ferrichlorid entfernt. In dem jetzt durch Ammoniak erhaltenen Niederschlage befinden sich nur die drei Sesquioxyde von Eisen, Chrom und Aluminium, während das Filtrat die übrigen angeführten Metalle enthält. *Tl.*

Edgar F. Smith und Daniel L. Wallace. Elektrolytische Bestimmungen [2]. — Die Verfasser haben schon früher über diesen Punkt Angaben gemacht, die aber von Heidenreich bestritten worden sind [3]. Die alten Versuche sind nun von den Verfassern wiederholt worden und zwar mit dem gleichen Resultate. I. *Uran.* Man kann das Uran elektrolytisch aus der Lösung des Acetats quantitativ ausfällen; es fällt als U_3O_8. Eine Lösung, die 0,1185 g U_3O_8 in 10 ccm Flüssigkeit enthielt, wurde mit 0,5 ccm Essigsäure versetzt und auf 40 ccm verdünnt. Ein Strom von 0,18 Amp. fällte daraus in sechs Stunden bei 70° alles Uran quantitativ. — II. *Cadmium.* Es wurde eine Lösung, welche 0,1656 g Cadmium in 10 ccm Flüssigkeit enthielt, mit 1,5 ccm Phosphorsäure vom

---

[1] Bull. soc. chim. [3] 19, 710—713. — [2] Amer. Chem. Soc. J. 20, 279—281. — [3] Ber. 29, 1587; JB. f. 1896, S. 2124.

specifischen Gewicht 1,347 versetzt und auf 100 ccm verdünnt, dann bei 50° mit einem Strom von 0,06 Amp. elektrolysirt. Nach vier Stunden wurde der Strom auf 0,35 Amp., bezw. 7 Volt verstärkt und nach sieben Stunden war alles Cadmium quantitativ ausgefällt. Man wusch ohne Stromunterbrechung aus. Für beide Bestimmungen sind gute Belegzahlen angeführt. *Tl.*

Alexander Classen. Friedrich Mohr's Lehrbuch der chemisch-analytischen Titrirmethode. Siebente umgearbeitete und vermehrte Auflage. Mit 191 eingedruckten Holzstichen. 8°. XVIII und 906 S. Braunschweig 1896, Friedr. Vieweg u. Sohn. Preis 35 Mark. — Das Werk des Begründers der Mafsanalyse bedarf keiner weiteren Empfehlung und Kennzeichnung. Es ist jedem Chemiker bekannt und in keinem Laboratorium entbehrlich. Auch die neue Auflage zeigt alle Vorzüge, durch die dieses grundlegende Werk eine so weite Verbreitung gefunden hat. *Bdl.*

Ruofs. Volumetrische Analysen mit aliquoten Theilen des Filtrats und Correction der dadurch erhaltenen Ergebnisse[1]. — Der Verfasser will die Fehler, welche beim Titriren aliquoter Theile von Flüssigkeiten durch die Vernachlässigung des Niederschlages entstehen, durch kurze Rechnung eliminiren und berechnet nach seiner Formel die Menge des entstandenen Niederschlags, indem er dazu die Kenntnifs der specifischen Gewichte der Niederschläge voraussetzt; dieselben sind bekannten Tabellen zu entnehmen oder mit Hülfe des Pyknometers selbst zu bestimmen. Beispiel: Eine unbekannte Menge Chromsäure wird durch Zusatz einer bestimmten überschüssigen Menge Bleinitrat gefällt, Flüssigkeit und Niederschlag in einem Mefskolben bis zur Marke aufgefüllt, absitzen gelassen, durch ein trockenes Filter filtrirt und der Ueberschufs an Bleinitrat in einem aliquoten Theil des Filtrats bestimmt, dann bringt man die Correctur nach folgender Formel an: Das gefundene Resultat, die Menge des Niederschlags ist $x = \alpha(C - r)$ und dieser Werth ist durch Addition von

$$\frac{\alpha . r . x}{1000 . s . m} \text{ mg}$$

zu corrigiren, worin

$$\alpha = \frac{\text{äqu. Niederschlag}}{\text{äqu. Fällungsmittel}},$$

s = specifisches Gewicht, m = Cubikcentimeter des Mefskolbens, C = Menge des angewandten Fällungsmittels, r = Menge des Ueber-

[1] Zeitschr. anal. Chem. 37, 422—426.

schusses an Fällungsmittel bedeutet. Bei der Bestimmung des Baryums im Chlorbaryum als Baryumcarbonat fand der Verfasser einen Correctionsfehler von 4,01 mg auf 1218 mg angewandtes Chlorbaryum. *Tl.*

Glaser. Ueber Indicatoren in der Alkalimetrie[1]). — Verfasser empfiehlt folgende Eintheilung der Indicatoren auf Grund ihrer chemischen Constitution: 1. Indicatoren, welche beständige Salze zu bilden vermögen, Methylorange, Congoroth, Cochenille, Jodeosin, Lackmoid. 2. Indicatoren, welche weniger beständige Salze bilden und einen weniger ausgesprochenen Charakter besitzen: Fluoresceïn, Phenacetolin, Hämatoxylin, Galleïn, Lackmus. 3. Indicatoren, welche sehr unbeständige Salze bilden und durch Wasser leicht zersetzt werden, Phenolphtaleïn, Curcuma, Flavesceïn. Schwache Säuren wird man nur scharf mit den Indicatoren der dritten Gruppe, schwache Basen nur mit denen der ersten Gruppe titriren. Stärkere Säuren und Basen lassen sich mit sämmtlichen Indicatoren bestimmen, falls die zu titrirende Lösung nicht zu stark mit Wasser verdünnt ist; dieses ist namentlich bei der Bestimmung der flüchtigen Säuren im Wein und der Reichert-Meifsl'schen Zahl zu berücksichtigen. *Op.*

John Waddel. Indicatoren[2]). — Die Wirkung der Indicatoren beruht auf der verschiedenen Färbung ihrer Ionen und der undissociirten Moleküle. Verfasser untersucht den Einflufs verschiedener organischer Lösungsmittel, die die Dissociation beeinflussen. *Fluoresceïn* wirkt sowohl als Base wie als Säure. Die Fluorescenz kommt dem Säureion zu und verschwindet bei Zusatz von Aether, Benzol und Chloroform. In Alkohol und Aceton ist die Dissociation noch so stark, dafs sie sichtbar bleibt. Das Ion der Base ist gelbgrün. Diese Farbe wird durch Zusatz von organischen Lösungsmitteln zum Verschwinden gebraucht. Unaufgeklärt bleibt, worauf R. Meyer[3]) aufmerksam gemacht hat, dafs bei gleicher Concentration die Fluorescenz in alkoholischer Lösung gröfser ist als in wässeriger. Beim *Cyanin* ist das undissociirte Molekül dieser Base blau, während das Ion farblos ist. Zusatz von Alkohol, Aceton, Aether, Benzol oder Chloroform drängen die Dissociation zurück und es verschwindet daher die Färbung der Lösung. Beim *Paranitrophenol* ist sowohl das undissociirte Molekül wie das Ion gefärbt. Aceton, Aether, Benzol und Chloroform verringern die Dissociation in Gegenwart von Ammoniumbasen stark, in Gegen-

---

[1]) Pharm. Centr.-H. 39, 764. — [2]) J. physic. Chem. 2, 171—184. — [3]) JB. f. 1897, S. 1060.

wart von Kalilauge geringer. Die rothe Farbe, die *Phenolphtaleïn* in alkalischer Lösung besitzt, rührt von dem Ion her. *Methylorange* ist eine schwache Base, viel schwächer als Dimethylamidobenzol in Folge des Eintritts der Sulfongruppe. Das undissociirte Molekül ist gelb und das Ion roth. Beim *Corallin*, das eine Mischung von Aurin und Methylaurin darstellt, ist das Ion der Säure roth, das Ion der Base gelb, und das undissociirte Molekül hellgelb. *Phenacetolin* ist bald eine Base, bald eine Säure. Das Ion der Säure besitzt eine lebhaft gelbrothe, das Ion der Base eine gelbe und das undissociirte Molekül eine schwach gelbrothe Farbe. Die alkalischen wässerigen Lösungen von *Lacmoid* sind blau, die sauren roth. Lacmoid ist eine Base, deren Ion roth und die im undissociirten Molekül blau ist. Die Constitutionsformel von Lacmoid ist noch unbekannt. *Curcumin* stellt eine Säure dar, deren undissociirtes Molekül gelb und deren Ion roth gefärbt ist. *Op.*

G. T. Moody. Herstellung einer Normalsäure durch Absorption von Chlorwasserstoffgas [1]). — Eine sehr schnelle und genaue Methode zur Herstellung einer Normalsäure besteht darin, Chlorwasserstoffgas durch Wasser absorbiren zu lassen, die Gewichtszunahme zu bestimmen und passend zu verdünnen. 2 bis 4 g Gas werden von 40 ccm Wasser in circa drei Minuten absorbirt. Der geeignete Apparat wird genau beschrieben und durch eine Zeichnung veranschaulicht. *Hz.*

Claude F. Walker und David H. M. Gillespie. Die Anwendung von Jod in der Analyse von Alkalien und Säuren [2]). — Die Reaction zwischen Jod und den Hydroxyden der Alkali- und Erdalkalimetalle verläuft in der Wärme regelmäſsig und vollständig. Die Reaction wird analytisch am besten derart ausgeführt, daſs man das Alkali mit einem Ueberschuſs von Jod titrirt, den Ueberschuſs durch Kochen entfernt und das Jod im Rückstand bestimmt. Noch besser eignet sich diese Reaction zur Bestimmung verschiedener Säuren. Die Reaction zwischen Jod und den Alkalicarbonaten verläuft dagegen unregelmäſsig und kann nicht als Grundlage eines analytischen Verfahrens dienen. *Hz.*

Gunner Jörgensen. Einige jodometrische Untersuchungen [3]). — Bei Gegenwart von Salmiak oxydirt Kaliumjodat Natriumthiosulfat in Tetrathionat und Tetrathionat in Sulfat; auch ohne Chlorammonium ist eine geringe Wirkung zu beobachten. In

[1]) Chem. Soc. J. 73, 658—660; Chem. News 78, 7. — [2]) Sill. Am. J. [4] 6, 455—462. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. 19, 18—35.

ammoniakalischer Lösung wird Natriumtetrathionat durch Kaliumjodat oder Jod in das Sulfat verwandelt; Jod oxydirt in ammoniakalischer Lösung Natriumthiosulfat in ein Gemenge von Sulfat und Tetrathionat; bei diesen letzten Reactionen ist ein geringer Ammoniakverlust zu beobachten. In neutraler Lösung wird Natriumtetrathionat durch Jod zu Sulfat oxydirt, während die Lösung sauer wird. In saurer Lösung wird Natriumthiosulfat durch Kaliumjodat in eine Mischung von Sulfat und Tetrathionat umgebildet. Diese Versuche nöthigen zu Vorsicht und Kritik bei jodometrischen Titrationen. Die Bestimmung von Ammoniak durch Versetzen mit überschüssigem Thiosulfat und Zurücktitration mittelst Jod ist nach den angegebenen Reactionen nicht möglich. *Hz.*

Claude F. Walker. Titration von Natriumthiosulfat mit Jodsäure[1]). — Riegler[2]) hat vorgeschlagen, Natriumthiosulfat mit Jodsäure zu titriren. Nach der Gleichung $6\,Na_2S_2O_3 + 6\,HJO_3 = 3\,Na_2S_4O_6 + 5\,NaJO_3 + NaJ + 3\,H_2O$ soll zuerst das gesammte Thiosulfat in Tetrathionat verwandelt werden, während ein Tropfen überschüssiger Jodsäure: $5\,NaJ + 6\,HJO_3 = 5\,NaJO_3 + 3\,H_2O + 3\,J_2$, freies Jod als scharfes Mittel zur Erkennung des Endpunktes der ersten Reaction abscheiden soll. Die von Riegler als „chemisch rein" bezeichnete Jodsäure enthält mehr als die theoretische Menge Jod, wahrscheinlich in Folge eines Gehalts an Anhydrid, und mufs erst gereinigt werden. Bei der Nachprüfung der Riegler'schen Titration zeigte sich nun, dafs neben der oben beschriebenen Hauptreaction noch andere Reactionen verlaufen, sowie dafs eine eigenthümliche Nachbläuung regelmäfsig zu beobachten ist. Genauere Versuche lehrten, dafs die Reaction zwischen Natriumthiosulfat und Jodsäure so unbestimmt ist und in ihrer Vollständigkeit so von Zeit, Concentration und Masse abhängt, dafs ihre Anwendung zu Titrationszwecken ungeeignet ist. *Hz.*

Harry Brearly und Horace Jervis. Die cyanometrische Bestimmung einiger Metalle[3]). — Die cyanometrische Bestimmung von Kupfer und Nickel beruht auf der Bildung von löslichen Doppelcyaniden dieser Metalle beim Hinzufügen einer Lösung von Cyankalium, wobei das Ende der Reaction dadurch erkannt wird, dafs eine durch Spuren von Silbernitrat und Jodkalium hervorgerufene Trübung aus Silberjodid gerade wieder verschwindet.

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **16**, 99—108. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. **35**, 308; JB. f. 1897, S. 420. — [3]) Chem. News **78**, 177—179, 190—191.

Es ist üblich geworden, einen Ueberschufs Cyankalium hinzuzufügen und diesen durch Silbernitrat bis zum Auftreten der Trübung wieder zurück zu titriren, was aber bei Nickelbestimmungen nicht vortheilhaft ist, weil je nach der Art des Zusatzes die Trübung bald zu früh, bald etwas zu spät erscheint. Auch ist die Menge des Zusatzes von Jodkalium nicht ohne Einflufs, da eine eben verschwundene Trübung durch neuen Zusatz von Jodkalium wieder auftritt. Die zum Erkennen der Endreaction günstigste Bedingung ist der Zusatz von 2 ccm einer 2 proc. Jodkaliumlösung bei Anwendung von 500 ccm Flüssigkeit. Während bei der Nickelbestimmung die theoretische Menge Cyankalium gerade ausreicht, erfordert die des Kupfers einen beträchtlichen Ueberschufs. Setzt man hingegen bei der Titration von Nickel als Chlorid oder Nitrat nur 50 ccm Cyankaliumlösung hinzu, wenn 70 ccm benöthigt werden, so scheidet sich nach etwa einer Minute ein krystallinischer Niederschlag ab, der sich mit der Zeit vermehrt, fast alles unverbrauchte Nickel enthält und dann in Cyankalium nicht mehr so leicht löslich ist. Dies wird durch Zusatz von Ammoniumsulfat verhindert, wodurch auch die Trübung von Jodsilber deutlicher erscheint. — Die Anwesenheit anderer Elemente wirkt theilweise störend auf die Bestimmung ammoniakalischer Nickellösungen. *Alkalisalze und Salze der alkalischen Erden* haben keinen Einflufs; doch thut man gut, bei Elementen, welche unlösliche Sulfate bilden, das Ammoniumsulfat durch Chlorid zu ersetzen. *Zinksalze* verursachen einen Fehler von 2,1 Proc., der durch viel überschüssiges Ammoniak verringert werden kann. Bei Titration in saurer Lösung kann man nach Zusatz von überschüssigem Cyankalium das Ammoniak durch Natriumcarbonat ersetzen, wodurch fast alles Zink als Carbonat gefällt wird. Dies wird abfiltrirt und das Filtrat mit Silbernitrat zurücktitrirt, man filtrirt nochmals die Spur des Zinks durch dasselbe Filter ab und titrirt zu Ende. *Cadmiumsalze* bedingen das gleiche Verfahren. Bei Anwesenheit von *Aluminiumsalzen* fügt man Cyankalium zur schwach sauren oder neutralen Lösung, darauf Ammoniak im Ueberschufs, filtrirt einen aliquoten Theil und titrirt mit Silbernitrat zurück. Natriumpyrophosphat ist zur Verhinderung der Aluminiumfällung unzweckmäfsig, weil dadurch die Jodsilbertrübung zu schnell verschwindet; besser ist ein geringer Ueberschufs von Weinsäure. Bei Gegenwart von *Eisensalzen* ist die Titration in schwach saurer Lösung zu empfehlen; bei Anwesenheit von *Mangansalzen* wird dieselbe durch reichlichen Zusatz von Ammoniumchlorid begünstigt. Sind *Chromsalze* vorhanden, so

mufs ein Zusatz von Weinsäure unbedingt vermieden werden, da sonst die Jodsilbertrübung zu schnell verschwindet; auch hier ist die Titration in saurer Lösung vorzuziehen. *Stannosalze* müssen vorher zu Stannisalzen oxydirt werden, damit die Titration gute Resultate giebt. Titrationen in Gegenwart von *Molybdän* müssen nach Zusatz von Ammoniumsulfat schnell geschehen, weil sich sonst ein gegen Cyankalium indifferentes Nickelmolybdat abscheidet. Gröfsere Mengen *arseniger Säure* geben etwas zu niedrige Resultate, was durch Oxydation derselben zu Arsensäure mittelst Salpetersäure und Bromwasser verhindert wird. Durch Verdünnen mit Wasser ausgefällte Oxychloride von *Antimon* und *Wismuth* stören, namentlich nach Zusatz von Weinsäure, die Titration nicht, ebenso wenig die Anwesenheit von *Blei* und *Wolfram*. Bei Gegenwart von *Uransalzen* macht man anstatt mit Ammoniak besser mit Ammoniumcarbonat alkalisch. Statt Weinsäure Citronensäure zur Verhinderung der Bildung von Niederschlägen anzuwenden, ist nicht zweckmäfsig. — Die Titration in saurer Lösung, von den Verfassern „Säuremethode“ genannt, wird genau beschrieben. Ihr Vortheil bei Anwesenheit anderer Elemente besteht in der schnelleren Bildung der löslichen Cyanide $Ni(CN)_2.2KCN$ und $Cu(CN)_2.2KCN$, so dafs die später entstehenden Niederschläge keine Hydroxyde von Nickel oder Kupfer mitreifsen können. *Tl.*

Ruofs. Volumetrische Bestimmungen des Bleies, Kupfers, Eisens, Ferrocyankalium, der Dextrose und der Schwefelsäure [in Sulfaten][1]. — Die Metalle werden zunächst durch Ferrocyankalium, Oxalsäure oder auch bei Blei durch Schwefelsäure in geräumigen Reagensgläsern von etwa 120 ccm Inhalt ausgefällt, die Niederschläge in demselben Gefäfs durch Kochen mit Barytlauge in basische Verbindungen oder Oxyde übergeführt, bis Rothfärbung der Flüssigkeit von vorher hinzugesetztem Phenolphtaleïn eintritt, welche gegen das Licht sehr gut zu erkennen ist, und das Ende der Reaction anzeigt. *Analysen des Bleies.* Bei der Ausfällung des Bleies mittelst *Natriumsulfat* gestaltet sich die Ausführung folgendermafsen. Man fällt die Bleilösung durch überschüssiges Natriumsulfat, kühlt ab, setzt Phenolphtaleïn hinzu und so lange kohlensäurefreies Alkali, bis die rote Farbe auftritt, die durch vorsichtigen Zusatz von Säure gerade zum Verschwinden gebracht wird. Jetzt beginnt erst die eigentliche Titration, indem man die heifse Flüssigkeit mit Barytlauge von

[1]) Zeitschr. anal. Chem. **37**, 426—436.

bekanntem Gehalt an $Ba(OH)_2$ bis zur intensiven Rothfärbung versetzt und mit $^1/_5$-Normalsalz- oder -schwefelsäure auf farblos zurücktitrirt. Bei der Ausfällung mittelst *Ferrocyankalium* gestaltet sich die Titration ebenso, nur beschleunigt hier der Zusatz von Salpeter oder anderer Salze die Abscheidung des Niederschlags. Bei der Ausfällung des Bleies mittelst *Natriumoxalat* ist es nothwendig, vor der Titration das gebildete Bleioxalat durch Zusatz von Natriumsulfat und Chlorcalcium zu zersetzen. — *Analyse der Schwefelsäure.* Man fällt die Lösung mit Bleinitrat, kocht, decantirt und filtrirt und verwandelt nach viermaliger Decantation mit siedendem Wasser den Niederschlag durch Titration mittelst Barytlauge in das basische Sulfat. Sind keine durch Barytlauge fällbaren Metalle vorhanden, so kann man auch eine bestimmte überschüssige Menge Bleinitrat zusetzen und im aliquoten Theil des Filtrats das überschüssige Blei bestimmen. — *Analyse des Ferrocyankaliums.* Auch hier wird durch überschüssiges Bleinitrat gefällt, dann wie oben verfahren oder im aliquoten Theil des Filtrats das Blei zurückbestimmt. Zum Klären des Niederschlags setzt man Salpeter zu. — *Analyse der Chromsäure.* Da Bleichromat durch Barytlauge in Chromroth übergeführt wird, welches das Erkennen der Phenolphtaleïnrothfärbung beeinträchtigt, so bestimmt man auch hier überschüssig hinzugesetztes Bleinitrat im aliquoten Theil des Filtrats. — *Analysen des Kupfers.* Nach Abscheidung des Kupfers durch oxalsaures Natrium und Wiederauflösen des Niederschlags in Oxalsäure ist vor der eigentlichen Titration mit Barytlauge ein Zusatz von Chlorcalcium nothwendig. Bei Abwesenheit von Oxalsäure und Essigsäure benutzt man zweckmäfsig Methylorange als Indicator. Die Fällung des Kupfers kann auch mittelst Ferrocyankalium und Zusatz von Salpeter geschehen, doch gelingt die Bestimmung nur mit sehr kleinen Mengen, da der äufserst voluminöse Niederschlag schon Lösungen von 0,1 normal gelatinirt. — *Volumetrische Bestimmung der Dextrose.* I. Verfahren. Der nach dem Allihn'schen Verfahren erhaltene Niederschlag von Cu_2O wird mit dem Asbestpolster mit möglichst wenig Wasser in einen Mefskolben gespült, mit 60 Tropfen Salpetersäure vom spec. Gew. 1,152 versetzt, das Ganze zur Vertreibung der Stickstoffoxyde drei Minuten lang gekocht und nach dem Erkalten auf 100 ccm aufgefüllt. Ein aliquoter Theil davon wird nach Zusatz von Phenolphtaleïn durch reine Alkalilauge in der Hitze geröthet und das überschüssige Alkali mit 0,4 Normalsäure fortgenommen. Jetzt geschieht die eigentliche Titration mittelst 0,2-Normal-Sodalösung und 0,4-Normal-Schwefelsäure unter Anwendung von Methyl-

orange als Indicator. Aus den Allihn'schen Tabellen rechnet man auf Dextrose um. Nach einem zweiten Verfahren versetzt man eine geringere Menge der zu untersuchenden Zuckerlösung mit alkalischer Seignettesalzlösung und der gleichen Menge Kupfersulfatlösung, bringt den Niederschlag in den Reagircylinder und verfährt nach I. — *Analyse des Eisens in Oxydsalzen.* Metallisches Eisen wird in Salpetersäure gelöst, fünf Minuten lang gekocht, mit Phenolphtaleïn versetzt und mit Normallauge wie bei der Dextrosebestimmung gefällt. Nach Zusatz von 0,2-Normal-Oxalsäure und etwas Methylorange titrirt man mit Barytlauge auf blafsgrüngelb zurück. Die Fällung des Eisens kann auch durch Ferrocyankalium unter Zusatz von Salpeter geschehen, der Niederschlag wird mit salpeterhaltigem Wasser bis zur Säurefreiheit ausgewaschen, mit Filter in einen Reagircylinder gebracht und wie oben mit Barytlauge titrirt. Der Verfasser will die Anwendung dieser Methode zur quantitativen Analyse der Phenole und der Gerbsäure in einer späteren Abhandlung mittheilen. *Tl.*

Jos. Hanus. Titrimetrische Bestimmung einiger Metallsulfide [1]). — Der Verfasser beweist durch zwei Versuche die Richtigkeit der Gleichung $Sb_2S_3 + 5\,Fe_2(SO_4)_3 + 8\,H_2O = 2\,H_3SbO_4 + 10\,FeSO_4 + 5\,H_2SO_4 + S_3$ in Bezug auf die Reduction von Ferrisulfat durch Sb_2S_3. Diese quantitative Reduction legt er einem neuen Verfahren zur Bestimmung von Metallsulfiden durch Titration mit Kaliumpermanganat zu Grunde. Die Arbeitsweise ist folgende. Das aus einer Lösung von Brechweinstein durch Schwefelwasserstoff gefällte und gewaschene Sulfid wurde in ein Becherglas gespült unter Zusatz einer bekannten Menge von überschüssigem Ferrisulfat, 15 Minuten lang gekocht, nach genügendem Abkühlen mit soviel concentrirter Schwefelsäure versetzt, als zur Lösung des ausgeschiedenen braunen Niederschlages nöthig war, die klare Flüssigkeit in einen Mefskolben gespült, nach dem Abkühlen auf 200 ccm aufgefüllt, durch ein trockenes Filter filtrirt und davon 100 ccm zur Titration mit Kaliumpermanganat benutzt. Die Methode gelingt auch bei Anwesenheit von überschüssigem Schwefel, der keinerlei Einflufs ausübt, dagegen mufs eine hinreichende Menge Schwefelsäure vorhanden sein, und das gefällte Antimonsulfid darf nicht durch Stehen an der Luft theilweise in Oxysulfid übergegangen sein, da es sich sonst als rothes Pulver am Gefäfsboden absetzt und der Einwirkung von Ferrisulfat widersteht. Die besten Resultate erhält man bei Anwendung von 0,2

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 17, 111—116.

bis 0,3 g Sb_2S_3 und späterem Hinzufügen von 15 ccm concentrirter Schwefelsäure. Die angeführten Belegsanalysen zeigen Resultate, die in den schlechtesten Fällen mit der Berechnung um + 0,21 und — 0,11 Proc. differiren. Ferrisulfat reagirt noch mit den Sulfiden von Blei, Quecksilber, Kupfer, Cadmium, Zinn, Arsen und Wismuth nach den Gleichungen:

1. $M''S + Fe_2(SO_4)_3 = M''SO_4 + 2 FeSO_4 + S$.
2. $As_2S_3 + 5 Fe_2(SO_4)_3 + 8 H_2O = 2 H_3AsO_4 + 10 FeSO_4 + 5 H_2SO_4 + S_3$.
3. $Bi_2S_3 + 3 Fe_2(SO_4)_3 = Bi_2(SO_4)_3 + 6 FeSO_4 + S_3$.

Die Anwendung dieser Reactionen auf Zinn, Cadmium und theilweise auf Kupfer erwähnt Mohr[1]). Auf Bleisulfid wirkt Ferrisufat schon in der Kälte oxydirend; nach zwei Stunden ist die Reaction beendet. Die Versuche, analog der Antimonbestimmung ausgeführt, ergaben einen quantitativen Verlauf am besten, wenn 0,3 g PbS in Anwendung kamen bei Schwankungen von + 0,30 bis — 0,59 Proc. gegen die Berechnung. Der Verlauf der Reactionen bei Versuchen mit Cupro- und Cuprisulfid war nur bis zu 98 Proc., bei Anwendung von Ferrichlorid statt -sulfat bis zu 99 Proc. genau. Versuche mit Quecksilbersulfid und Arsentrisulfid gelangen nicht, solche mit Wismuthtrisulfid ergaben eine Genauigkeit von + 0,5 Proc. gegenüber der Berechnung. Die Vergleichung zeigt, dafs die Sulfide von As, Sb und Bi mit steigendem Atomgewicht energischer auf Ferrisalze einwirken; ebenso verhalten sich die Sulfide von Cu und Pb, während Quecksilbersulfid eine Ausnahme bildet. *Tl.*

G. Lunge. Tabellen für Gasanalysen, gasvolumetrische Analysen, Stickstoffbestimmungen etc. Braunschweig 1897, Friedr. Vieweg und Sohn. Preis 2 Mark. — In zwei Wandtafeln von je 60 × 95 cm Umfang werden in grofser deutlicher Schrift Tabellen für die Correction eines Gasvolumens von 1 bis 100 ccm bei 0 bis 30°, auf 0° und von 680 bis 770 mm auf 760 mm, sowie die Correctionen für die Wärmeausdehnung des Quecksilbers und der Gefäfse und für die Feuchtigkeit bei verschiedenen Temperaturen gebracht. Durch zwei Tabellen wird die Umrechnung der reducirten Volume verschiedener Gase auf die Gewichtsmengen der Stoffe (Stickstoffverbindungen, Braunstein u. s. w.) erleichtert. Die Tafeln sind für Laboratorien, in denen viel Elementaranalysen und gasometrische Untersuchungen ausgeführt werden, sehr brauchbar. Für ihre Exactheit bürgt der Name des Verfassers. *Bdl.*

William A. Bone. Ein verbesserter Apparat für Gasanalyse[2]). — Das Mefsgefäfs steht in fester Verbindung mit einem Barometer-

[1]) Mohr's Titrirmethode, 5. Aufl., S. 212. — [2]) Chem. News 78, 9.

rohr von gleichem Durchmesser; beide werden von temperirtem Wasser umspült; das Torricelli'sche Vacuum und das Gas sind mit Wasserdampf gesättigt. Der Druck im Barometerrohr wird durch Heben oder Senken eines Quecksilberreservoirs so eingestellt, dafs das Gas stets dasselbe Volumen einnimmt. Mit Hülfe eines Dreiweghahns mit capillaren Fortsätzen kann das Gas in ein Absorptions- oder ein Explosionsrohr übergeführt werden. Die am Barometer abgelesenen Druckdifferenzen entsprechen bei dieser Versuchsanordnung direct den Volumänderungen des zu untersuchenden Gases. Der Apparat ermöglicht genaues Arbeiten mit kleinen Gasmengen. *W. A. R.*

Otto Bleier. Ueber gasometrische Apparate[1]. — Nach einigen Zusätzen und Nachträgen zu früher veröffentlichten Mittheilungen weist Verfasser darauf hin, dafs, wenn ein gasometrischer Apparat eine allgemeine Anwendung gestatten soll, alle Gasvolumina innerhalb verhältnifsmäfsig weiter Grenzen in demselben mefsbar sein müssen und dafs, wenn auch noch genaue Messungen verlangt werden, die früher beschriebene Arbeitsweise der neuen Compensationsmethode nicht ausreicht, da die Apparate zu hoch sein müfsten, dadurch schwerer zu handhaben wären und an Genauigkeit einbüfsten. Zu sehr genauen Messungen wird dann ein Apparat empfohlen, der aus einer zweischenkligen ∩förmigen Pipette für das zu messende Gas besteht, welche durch ein Differentialmanometer mit dem Compensator verbunden ist. Die fünf unteren kugelförmigen Erweiterungen des ersten Schenkels der Pipette fassen je 10 Proc. des Gesammtinhalts der Pipette. Die neun Räume des zweiten Schenkels je 1 Proc., der Raum oberhalb der obersten Marken der Pipetten sammt Capillaren 41 Proc., der oberste Raum des Compensators 100 Thle. und die graduirte Scala 2,5 Thle. Es können so im Mefsgefäfs alle Volumina zwischen 100 und 41 Proc. von je 1 Proc. eingestellt werden, während mit Hülfe der correspondirenden Scala alle Volume zwischen 100 und 40 Proc. in continuirlicher Reihe mefsbar sind und eine Genauigkeit von 0,001 Proc. erreicht werden kann. Wird das zweischenklige Mefsgefäfs an Stelle des früher beschriebenen einfachen Mefsgefäfses gesetzt, so kann das früher 120 cm lange Niveaurohr durch ein solches von 25 bis 30 cm Länge ersetzt werden. Die neuen Methoden der Gasmessung bei periodisch wechselndem Volumen haben den Nachtheil, dafs sehr kleine Volumina nicht mefsbar sind, wenn nicht die Scala unverhältnifsmäfsig länger ist als sonst.

[1]) Ber. 31, 236—239.

Die zweischenkligen Meſsröhren mit Reserveräumen können für sehr genaue Messungen nicht eingerichtet werden, weil sie zu lang werden müſsten. Verfasser hat deshalb dreischenklige Röhren construirt, an denen nicht die idealen und Maximalwerthe für das Volumen der einzelnen Reserveräume vermerkt ist, sondern Volumina, wie sie sich bei der Anfertigung des Instruments ergeben haben, und zwar so, daſs jeder Raum des zweiten Schenkels weniger faſst als die graduirte Scala des dritten Schenkels, das ist 2 ccm, und daſs jeder Raum des ersten Schenkels weniger faſst, als die beiden anderen Schenkel zusammen, das ist 17,07 ccm. Alle drei Schenkel zusammen enthalten bis zu den obersten Marken 98,48 ccm. Es muſs sich also oberhalb der Schenkel bis zum Hahn noch ein Raum von 1,52 ccm befinden, wodurch der ganze Inhalt des Meſsgefäſses = 100 ccm wird. Die Messungen werden in derselben Weise vorgenommen wie bei der zweischenkligen Meſsröhre mit Reserveräumen und setzen sich aus drei Ablesungen zusammen. *B.*

Otto Bleier. Apparat für exacte Gasanalyse[1]). — Der Apparat besteht aus einem cylindrischen Meſsgefäſs, welches in verticaler Richtung auf einem Holzstativ befestigt und durch eine Anzahl von Einschnürungen in Abschnitte getheilt ist, welche ein ausgemessenes Volumen haben, das auf den Abschnitten verzeichnet ist. Mit dem unteren Ende dieses Meſsgefäſses communicirt ein auf demselben Fuſs befestigtes verticales Niveaurohr mit Millimeterscala und auſserdem mittelst starkwandigen Gummischlauches ein Reservoir. Der Apparat ist mit Quecksilber gefüllt. Auf eine der Marken des Meſsgefäſses wird das Quecksilberniveau eingestellt, das Volumen des eingeschlossenen Gases und dazu der Druck, unter welchem das Gas steht, an der Millimeterscala des Niveaurohres vermehrt um den Barometerstand abgelesen, und nun das Gas vermittelst eines am oberen Ende der Meſsröhre befindlichen Zweiweghahnes durch Quecksilberdruck in eine Gaspipette zur Absorption hinübergedrückt. Die Messung des Gases erfolgt durch Messung des Druckes bei wechselndem Volumen mit gröſster Genauigkeit bei sehr einfacher Handhabung des Apparates. Derselbe wird von Paul Haak in Wien geliefert. *B.*

Otto Bleier. Erklärung[2]). — Die vom Verfasser früher[3]) beschriebene „Neue Methode der absoluten Gasmessung“ ist im Princip bereits früher von W. Hempel[4]) angegeben in *dem ver-*

[1]) Oesterr. Chemikerzeit. 1, 313; Chem. Centr. 69, II, 843—844; Zeitschr. Hyg. 27, 111—115. — [2]) Ber. 31, 2513. — [3]) Daselbst 30, 3123; JB. f. 1897, S. 412. — [4]) Verhandl. des Vereins zur Beförd. des Gewerbefl. 1893, S. 460—483; JB. f. 1893, S. 2099.

gleichenden Bericht über eine Experimentaluntersuchung, ausgeführt zum Zweck der gebräuchlichsten Verfahrungsweisen zur Bestimmung des im Eisen enthaltenen Kohlenstoffs und Beschreibung einer in Folge dieser Arbeit ermittelten neuen exacten Methode und gebührt diesem die Priorität für diese Methode. *B.*

Otto Bleier. Ein Apparat für exacte Gasanalyse[1]). — Verfasser begegnet dem von Dr. Alexander gelegentlich der Besprechung eines der Apparate des Verfassers gemachten Vorwurf, dafs bei sehr stark vermindertem Druck an die Dichtigkeit eines Hahnes keine allzu grofsen Anforderungen gestellt werden dürften, da dieser Fall bei dem betreffenden Apparat des Verfassers nicht allzu oft vorkommt, die Glastechnik aber im Stande ist, Hähne auszuführen, die noch weit höheren Anforderungen genügen. Des Weiteren wird noch ein Apparat beschrieben, über den schon oben berichtet ist. *B.*

Carl von Than. Ueber eine Compensationsmethode der Gasometrie[2]). — Zur Bestimmung des Normalvolumens von Gasen hat Verfasser unter Umgehung von Berechnungen und Correcturen einen Compensationsapparat construirt, der im Wesentlichen aus einer Quecksilberwanne besteht, in welche mit Hülfe zweier Halter das Compensationsrohr und das Eudiometer eingesetzt werden können. Ersteres enthält über Quecksilber eine mit Hülfe eines besonderen Apparates genau gemessene Menge reinen Stickstoffs. Es sind auf dem Compensationsrohr vier feine kreisförmige Linien angebracht, die 12,5, 14,28, 20 und 50 ccm Volumen entsprechen, so dafs beim Heben oder Senken des Rohres, wenn das Quecksilber einen der Striche eben berührt, der Stickstoff unter einem Drucke von 0,8, 0,7, 0,5 oder 0,2 Atmosphären steht. Das Eudiometer ist in 0,1 ccm getheilt. Die beiden Halter der Röhren sind an zwei verticalen Stangen mit Führungen befestigt, welche mittelst Stiften in einen durchbrochenen horizontalen Hebelarm eingreifen. Wird letzterer um den zwischen beiden Stiften liegenden Unterstützungspunkt gedreht, so hebt die eine Röhre sich, während die andere sich senkt. Die Bewegung des Hebels kann mittelst einiger Schnüre von einem ca. 2 m entfernten Fernrohre mit Wasserwage und Mikrometerschraube aus bewerkstelligt werden. Ist das zu messende Gas in das Eudiometer eingefüllt, so stellt man das Quecksilber des Correctionsrohres 1 bis 2 mm tiefer, als der Theilstrich beträgt, mit dem man ablesen will, und befestigt das

---

[1]) Chemikerzeit. 22, 776—777. — [2]) Math.-nat. Ber. Ungarn 14, 163—179; Chem. Centr. 69, II, 307—309.

Eudiometer in derselben Höhe. Dann wird ein die Beleuchtung regulirender Schirm so aufgesetzt, dafs der untere Rand desselben 4 bis 5 mm höher steht als die Quecksilberkuppe. Nach 5 bis 10 Minuten liest man das Correctionsrohr mit Hülfe des Fernrohres ab, nachdem man mittelst des Hebels das Rohr so verschoben hat, dafs der Scheitelpunkt des Meniscus den kreisförmigen Strich der Röhre gerade berührt. Dann stellt man auch den Meniscus im Eudiometer fest. Ist V das in letzterem gemessene Gasvolumen, V' das abgesperrte Volumen Stickstoff, so ist das Normalvolumen des Gases $V_n = V \cdot \frac{V'_n}{V'}$. Der Werth des constanten Factors $\frac{V'_n}{V'}$ ist aber 0,8, 0,7, 0,5 oder 0,2, je nach der Marke, bei der die Ablesung erfolgte. Der ganze Apparat besteht aus drei Quecksilberwannen, die durch eine kreisförmige Rinne mit einander verbunden sind, mittelst welcher man die Eudiometer von einer Wanne in die andere versetzen kann. Zur Dichtebestimmung von Gasen dient ein leichtes cylindrisches Glasgefäfs, das an beiden Enden durch Glashähne verschlossen ist und mittelst Schliff auf das Eudiometer aufgesetzt werden kann. Das Volumen des luftleeren Gefäfses wird genau bestimmt und das Gefäfs dann mit dem betreffenden Gase gefüllt und gewogen. Als Tara wird ein ebensolches Glasgefäfs aus demselben Glase von gleichem Volumen und Gewicht beigegeben. Die Wägungen müssen nach dem Verfahren von Borda vorgenommen werden. Das gewogene Gefäfs mit dem Gase setzt man auf das Eudiometer, pumpt den Raum zwischen beiden luftleer, läfst nun das Gas in das Eudiometer eintreten und stellt das normale Volumen desselben fest, wobei das Compensationsrohr 10 ccm Stickstoff bei 0,8 Atm. enthält. Aus dem Gewicht des Gases und seinem Volumen erhält man die Dichte. Man kann das zur Bestimmung der Dichte dienende Glasgefäfs auch als Gasometer benutzen, indem man das eine Ende desselben mit einer capillaren, mit Quecksilber gefüllten Röhre verbindet, das andere mit einem Quecksilberreservoir, mit Hülfe dessen man eine beliebige Menge Gas abdrücken kann. Genau so verfährt man, wenn das Glasgefäfs mit einem Gase gefüllt werden soll. *B.*

Th. Pfeiffer und Lemmermann. Ein neuer Apparat für gasanalytische Untersuchungen [1]. — Für ihre Arbeiten über Denitrificationsvorgänge haben Verfasser einen Apparat construirt, welcher das Auffangen und gleichzeitige Messen etwas gröfserer Gas-

[1]) Landw. Vers.-Stat. 50, 143—158.

mengen sowie die nachfolgende Untersuchung aliquoter Theile derselben in einfacher Weise gestattet. Die Grundlage für den Apparat ist das Princip, nicht die Gase selbst zu messen, sondern die entsprechende Quecksilbermenge zu wiegen. Der Apparat ist an Hand einer Tafel beschrieben und die Handhabung an Beispielen erläutert. Der Apparat wird vom Mechaniker Röhr in Jena nach den Angaben der Verfasser hergestellt und kann zum Preise von ca. 100 Mk. bezogen werden. *B.*

J. Geppert. Zur Methodik der Gasanalyse und Blutauspumpung [1]). — Der in erster Linie zu physiologischen Zwecken dienende Apparat des Verfassers, der hauptsächlich zur Bestimmung von Kohlensäure, Sauerstoff und Stickstoff eingerichtet war, ist nach dem Principe des Falkland'schen Apparates dahin abgeändert worden, dafs auch andere Gase, wie Kohlenoxyd, Methan, Acetylen, mit demselben bestimmt werden können, die in besonderen Gefäfsen absorbirt werden. Der Apparat ist im Original mit Figuren ausführlich beschrieben. *B.*

Ed. Jaeger. Ueber eine volumetrische Bestimmung von Wasserstoff, Methan und Stickstoff in Gasgemischen durch fractionirte Verbrennung mit Kupferoxyd [2]). — Verfasser benutzt an Stelle von Luft oder Knallgas zur Zufuhr von Sauerstoff Kupferoxyd. Man leitet das Gasgemisch über auf 250° erhitztes Kupferoxyd, wobei nur der Wasserstoff verbrennt. Leitet man dann das Gasgemisch über das zum Glühen erhitzte Kupferoxyd, so verbrennt auch das Methan. Die entstandene Kohlensäure wird in einer Hempel'schen Laugenpipette absorbirt und aus der so entstandenen Contraction läfst sich der Methangehalt berechnen. Der Apparat besteht aus einer Bunte-Bürette und einer Hempelschen Pipette, zwischen denen ein Rohr mit Kupferoxyd sich befindet. Dieses Rohr ruht in einem kleinen, auf einem Brenner sitzenden Ofen, der aus Schwarzblech gefertigt ist und in den ein Thermometer hineinragt. Die gefundene Contraction bedarf in sofern einer Correction, als der Luftsauerstoff in der Kupferoxydröhre mit verbrennt. Diesen Fehler kann man durch eine Verbrennung ein für allemal im Voraus bestimmen. — Zur *Stickstoffbestimmung in Leucht- oder Wassergas* leitet man das Gas längere Zeit über glühendes Kupferoxyd hinüber und läfst sowohl die ursprünglich vorhandene als auch die durch Verbrennen entstandene Kohlensäure in der Laugenpipette absorbiren. *Op.*

---

[1]) Pflüger's Archiv 69, 472—506; Ref. Chem. Centr. 69, II, 414. — [2]) J. f. Gasbel. 41, 764—766; Ref. Chem. Centr. 70, I, 59—60.

O. Binder. Ueber einen gasanalytischen Apparat[1]). — Zur Eliminirung der veränderlichen Einflüsse von Schwankungen im Druck, in der Temperatur und im Feuchtigkeitsgehalt der Atmosphäre auf sehr genaue gasanalytische Messungen hat Schondorf an seinen zur Bestimmung sehr kleiner Mengen von Sumpfgas dienenden Apparat ein bewegliches Manometer angebracht, durch dessen Verschiebung diese Einflüsse ausgeglichen werden. Die Verschiebung selbst berechnet sich nach einer ziemlich complicirten Formel. Verfasser hat daher eine einfache Vorrichtung construirt, welche durch eine Ablesung dieselbe Genauigkeit der Messungen liefert, wie der Schondorf'sche. Der Apparat besteht aus einer nicht calibrirten Gasbürette, oben mit einem Hahn, unten mit einer Marke versehen, die unten durch ein Manometer abgeschlossen ist. Hat man in diesem Apparat ein Gasvolumen bis zur Marke durch eine Sperrflüssigkeit abgesperrt, so wird die Sperrflüssigkeit bei Veränderung von Druck und Temperatur durch die hierdurch bewirkte Volumänderung des Gases verschoben. Die Gröfse dieser Verschiebung kann auf einem in Millimeter getheilten verticalen Mafsstabe abgelesen werden. Aus einer Tabelle geht die gute Uebereinstimmung der nach der Schondorf'schen Formel berechneten und der vom Verfasser mit seinem Apparat gefundenen Verschiebungen hervor. Verfasser empfiehlt dem Correctionsgefäfs dieselbe Form zu geben wie dem Mefsgefäfs, die beiden dicht zusammen zu bringen, damit die Temperaturschwankungen bei beiden dieselben sind. Auch bei anderen gasanalytischen Apparaten, bei welchen keine Wassermanometer vorhanden sind, kann die Vorrichtung für sehr genaue Correcturen mit Vortheil verwandt werden, da 1 mm Wassersäule genau 0,01 Proc. beträgt. Bei längeren Analysen mufs Quecksilber als Sperrflüssigkeit genommen und die Ablesungen müssen mit Fadenkreuz und Lupe vorgenommen werden. In einer weiteren Tabelle werden die Correcturen, wie sie nach der Volumenänderung berechnet und wie sie am Apparat abgelesen wurden, zusammengestellt, welche sich in guter Uebereinstimmung befinden. Auch zur Reduction eines beliebigen Gasvolumens auf 0° und 760 mm Druck kann die Vorrichtung dienen. Nach den Tabellen arbeitet der Apparat sehr genau; es sind aber bei seiner Handhabung und Herstellung einige Vorschriften, die des näheren beschrieben werden, genau inne zu halten. Der Apparat wird von R. Müller in Essen angefertigt. *B.*

---

[1]) Chem. Ind. 21, 480—483.

Wagen. Aräometer.

H. K. Miller. Elektrische Störungen beim Wägen [1]). — Reibt man Glasgefäfse kurz vor dem Wägen mit einem Tuche ab, so werden die Gefäfse elektrisch und zeigen ein höheres Gewicht. Beim Abreiben eines Gefäfses von 100 ccm Inhalt konnte Verfasser eine Gewichtszunahme bis zu 0,08 g constatiren. Die Gefäfse entladen sich in trockener Luft sehr langsam. *Op.*

Vorwage zur approximativen Gewichtsbestimmung [2]). — Die Vorwage in Verbindung mit der Analysenwage ermöglicht es, das annähernde Gewicht der zu wägenden Gegenstände sofort zu ermitteln und besteht im Wesentlichen aus einem Hebelsystem, welches leicht ein- und auszuschalten ist und einen Druck auf den Balken der Wage ausübt, wobei an einer Scala direct das Gewicht des Gegenstandes auf der Wage angezeigt wird. Sind beide Wagschalen belastet, so zeigt die Vorwage die Gewichtsdifferenz beider an. Das Hebelsystem kann dann bei Seite geschoben werden und der Gegenstand mit dem durch die Vorwage ermittelten Gewicht ausgewogen werden. Die Vorwage giebt das Gewicht bis auf einige Centigramm genau an. Dieselbe gestattet auf diese Weise ein sehr schnelles Wägen unter gleichzeitiger Schonung der Analysenwage, da die beim Auswiegen einer Substanz sonst stets nothwendige Arretirung der Wage nicht nothwendig ist. Der Preis einer Präcisionswage wird durch Anbringung der Vorwage nicht erhöht. Letztere ist gesetzlich geschützt und wird durch Dr. R. Hase-Hannover in den Handel gebracht. *B.*

K. Farnsteiner. Ueber Störungen bei Analysenwagen mit Schalen aus Bergkrystall [3]). — Beim Wägen auf einer sonst gut arbeitenden Wage mit Schalen von Bergkrystall traten zuweilen Störungen auf, die sich darin bemerkbar machten, dafs der Zeiger, trotz anscheinend geringer Ueberbelastung der die Gewichte tragenden Schale plötzlich und zwar sehr stark ausschlug; oft mufsten dann bis zu 0,05 g wieder fortgenommen werden und Gewichtsgleichheit trat nur sehr allmählich ein. Eine experimentelle Untersuchung zeigte, dafs die Störung auf eine elektrische Erregung der Schalen zurückzuführen war. Wischte man die zur Aufnahme des zu wägenden Gegenstandes bestimmte Schale mit einem Läppchen aus Leder, Leinen, Wolle oder Seide oder mit

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 20, 428—429. — [2]) Chemikerzeit. 22, 540. — [3]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genufsm. 1, 315—316.

Watte leicht ab, so gab der Zeiger einen bis zu 10 mg anzeigenden Ausschlag; bei stärkerem Reiben blieb die Schale sogar an ihrer Unterlage fest haften. Wurde ein Glaskölbchen tarirt, abgerieben und dann wieder auf die Wage gesetzt, so zeigte sich ebenfalls eine scheinbare Gewichtsvermehrung; selbst wenn ein geriebenes Glaskölbchen in den Wagenkasten gestellt wurde, traten deutliche Störungen der Wage ein. Der elektrische Zustand, der am stärksten nach dem Reiben mit Leder sich zeigte, dauerte bei stärkerer Erregung 10 bis 20 Minuten. Auch Gewichte aus Bergkrystall, die auf den Boden gefallen und dann abgewischt waren, zeigten Gewichtsänderungen, die wohl auf das Abreiben, vielleicht aber auch auf die durch den Stofs erlittene Erschütterung zurückzuführen sind. *Smdt.*

Wilh. H. F. Kuhlmann. Ueber Störungen bei Analysenwagen mit Schalen aus Bergkrystall [1]. — Verfasser, welcher die von Farnsteiner [2] benutzte Wage angefertigt hatte, konnte bei einer anderen ähnlichen und sehr empfindlichen Wage nicht den geringsten Einflufs der Reibung feststellen. Er hatte die Versuche bei einer Zimmertemperatur von etwa 14° und ziemlich feuchter Luft angestellt; eine elektrische Erregung gelang dort überhaupt nur nach starkem Erwärmen und sehr kräftigem Reiben. Als dieselben Schalen im Farnsteiner'schen Laboratorium, das eine bedeutend höhere Temperatur und sehr trockene Luft hatte gerieben wurden, gelang die Erregung leicht; ein Einflufs auf die Schwingungen wurde jedoch nicht beobachtet. Dagegen zog ein elektrisch erregter Glaskolben die Schale an. Auf die Schale gesetzt bewirkte dieser vorher tarirte Kolben zweimal eine scheinbare, aber nur kurze Zeit dauernde Gewichtszunahme, für gewöhnlich übte er keinen Einflufs aus. Die Farnsteiner'sche Wage zeigte auch bei diesen Versuchen die früher beobachteten Störungen, die somit nur unter gewissen, nicht näher festgestellten Bedingungen aufzutreten scheinen. *Smdt.*

Heinrich Göckel. Ueber die nothwendige bessere Definition von Aräometerangaben [3]. — Aus den aräometrischen Angaben des specifischen Gewichtes von Flüssigkeiten nebst den Umrechnungstabellen geht nach Verfasser nicht immer hervor, ob die betreffenden specifischen Gewichtsangaben sich auf Wasser von gröfster Dichte oder von 0° oder auf solches von der Temperatur versteht, bei der das specifische Gewicht irgend einer Flüssigkeit

[1] Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genufsm. 1, 497—498. — [2] Vgl. das vorangehende Referat. — [3] Zeitschr. angew. Chem. 1898, S. 867—868.

ermittelt werden soll, und welche auf dem betreffenden Instrument vermerkt ist. Aus einer Anzahl von Beispielen ergiebt sich, dafs nirgend ein einheitliches System in den Angaben zu finden ist, und dafs es daher wünschenswerth erscheint, Aräometer nicht nur mit der Temperaturangabe zu versehen, bei welcher gewogen werden soll, sondern auch die Temperatur hinzuzufügen, auf welche die gefundenen specifischen Gewichte bezogen werden, also z. B. $\frac{15^0}{15^0}$ oder $\frac{15^0}{4^0}$ oder $\frac{15^0}{0^0}$ u. s. w. Man findet zuweilen auch noch Tabellen zur Umrechnung von specifischen Gewichten in Aräometergrade und umgekehrt, die von der Temperatur der Volumeinheit überhaupt keine Angaben enthalten. Um bei Aräometern jeden Zweifel auszuschliefsen, mufs angegeben werden: 1. Die Normaltemperatur, bei der das specifische Gewicht gemessen werden soll, oder auf welche die bei anderen Temperaturen gefundenen Zahlen bezogen werden sollen. 2. Welche Temperatur das Wasser besitzt, auf das sich die bei der Normaltemperatur gefundenen specifischen Gewichte beziehen. 3. Ob die Ablesung von oben oder von unten zu erfolgen hat. *B.*

B. W. Gerland. Eine neue hydrostatische Wage [1]. — Verfasser beschreibt eine Mohr'sche Wage, die sehr genau construirt ist und Wägungen bis auf die vierte Decimale genau auszuführen gestattet. Die Schneiden der Wage sind aus Stahl und ruhen auf Achatlagern. Die Theilung ist mit der Maschine geschnitten. Der horizontale Arm des Trägers enthält eine runde Wasserwage, zu deren Einstellung zwei Schrauben im Fufs der Wage dienen. Als Senkkörper dient der Reimann'sche Schwimmer, der bei 15° 5 g Wasser verdrängt. Auf Wunsch werden auch massive Schwimmer von 2 oder 10 g Wasserverdrängung geliefert. Es ist bei der ganzen Construction der Hauptwerth auf Richtigkeit der Angaben und höchste Empfindlichkeit gelegt worden. *B.*

M. Klar. Die Bestimmung des specifischen Gewichtes an leicht flüchtigen, hygroskopischen oder rauchenden Flüssigkeiten mittelst eines neuen Wägecylinders [2]. — Der zur Mohr'schen Wage gehörige Cylinder ist mit einem eingeschliffenen Hohlstöpsel versehen, in dessen oberem Theil sich eine kleine Oeffnung befindet, durch welche der Thermometerkörper eingeführt werden kann. Der äufsere Rand des Hohlstöpsels ist ebenfalls mit einem Schliff versehen; auf denselben wird die das ganze Wägeglas

---

[1] Chem. Soc. Ind. J. 17, 13. — [2] Pharm. Zeitg. 43, 229—230; Chem. Centr. 69, I, 1010.

luftdicht abschliefsende Kappe aufgesetzt. Bezugsquelle: Fr. Hugershoff, Leipzig. *B.*

Max Vogtherr. Neue Laboratoriumsapparate, Stereopyknometer [1]. — Dasselbe dient zur Bestimmung des specifischen Gewichtes dickflüssiger und fester Körper und besteht aus einem Aufnahmegefäfs mit weiter Oeffnung, in welche ein enger Hals mit Marke eingeschliffen ist. Der Apparat kann auch mit einer Reischauer'schen Millimeterscala und eingeschliffenem Thermometer ausgestattet werden. Dem Apparat wird das Taragewicht beigefügt. Er wird durch A. Fiebig und Dr. Max Vogtherr in Berlin NW. hergestellt. *B.*

Fr. Herles. Eine neue Form des Pipettenpyknometers [2]. — Eine Vollpipette ist an ihrem Ablaufende zu einer feinen Spitze ausgezogen, am oberen breiten Ende mit einem conischen, eingeschliffenen Stöpsel verschlossen. Man füllt das Pyknometer in der Weise, dafs man mittelst eines Kautschukschlauches ein als Saugrohr dienendes Glasrohr an die feine Spitze ansetzt und durch das breitere Ende die Flüssigkeit eintreten läfst. Man verschliefst nach der Füllung mit dem Stöpsel, entfernt das Saugrohr, trocknet ab und wägt. *B.*

Max Kähler und Martini. Ueber einige neue Laboratoriumsapparate. Pipetten zur Bestimmung des specifischen Gewichtes von Flüssigkeiten, insbesondere gesättigter Lösungen nach W. Meyerhoffer und A. P. Saunders [3]. — Der Apparat besteht aus einem cylindrischen Glasgefäfs, das sich nach oben in einer feinen, getheilten Capillare fortsetzte, welche oben mit einem eingeschliffenen Hütchen verschliefsbar ist. An die untere, nicht capillare Fortsetzung mit Glashahn wird mittelst Gummischlauch eine kleine Filtrirvorrichtung angesetzt, durch welche die zu bestimmende Flüssigkeit hindurchgesaugt wird. Man füllt bis zur Capillaren, schliefst den Hahn ganz, liest ab und wägt nun, nachdem man das Röhrchen unterhalb des Hahnes gereinigt hat. *B.*

Paul Fuchs. Ueber Pyknometer mit constantem Volumen und Präcisionsjustirung [4]. — Dünnwandige gläserne Gefäfse, wie Pyknometer u. s. w., sind, wie z. B. die Gefäfse der Quecksilberthermometer, im Laufe der Zeit einer Deformation unterworfen, die auf Elasticitätsänderungen zurückzuführen ist und die man bei Thermometern durch das künstliche Altern oder längeres

---

[1] Pharm. Zeitg. 42, 768—769; Chem. Centr. 69, I, 1. — [2] Zeitschr. f. Zuckerind. Böhm. 22, 401—404; Chem. Centr. 69, I, 958. — [3] Zeitschr. angew. Chem. 1898, S. 1050. — [4] Daselbst, S. 359—361.

Lagern vor der Justirung beseitigen kann. Es ist daher vor jeder Untersuchung eine Volumbestimmung des Pyknometers auszuzuführen. Zu Instrumenten, welche derartige Uebelstände nicht aufweisen und mit denen die exactesten Bestimmungen ausgeführt werden können, eignen sich besonders die Sprengel'schen mit Thermometer. Die gegen diese Anordnung angeführten Bedenken bezüglich der Angaben des Thermometers werden leicht dadurch überwunden, dafs der Nullpunkt des Instrumentes nach Auffüllen des Hohlraumes mit Quecksilber wohl ebenso sicher bestimmt wird, wie bei anderen Thermometern. Wenn dann noch der Punkt + 15 und 25 auf dieselbe Art bestimmt wird, so kann man, da wohl anzunehmen ist, dafs für so kurze Strecken die Röhren vollkommen calibrisch sind, mit Hülfe obiger drei Punkte eine Theilung correct durchführen. Das obere Ende des Thermometers ist zu einer Oese ausgearbeitet, mit Hülfe deren man das Instrument an der Wage aufhängen kann; aufserdem ist dasselbe mit einem Fufs versehen, auf welchem die Mafse des Instrumentes und die Wasserfüllung bei gegebener Temperatur als Einheit eingeätzt werden. Anderenfalls wird dem Pyknometer eine besondere Tara beigegeben. Meistens genügen einfache cubische Gefäfse ohne Fufs, mit schräg aufgesetzten, verschliefsbaren Capillaren, von denen die weitere eine ringförmige Marke trägt. Die Einstellung auf diese Marke geschieht durch Absaugen an der anderen Capillare vermittelst eines Stückchen Filtrirpapiers. Für geringe Mengen Flüssigkeit dienen kleine, röhrenförmige Gläschen, die an der Wage aufgehangen werden mit zwei oder nur einer Capillaren. Angefertigt werden diese Instrumente aus Jenaer Normalglas 16''', dessen chemische und physikalische Constanten man sehr genau kennt. Der Massenwerth des Wasserinhalts wird aus Doppelwägungen nach der Gaufs'schen Methode abgeleitet und auf den leeren Raum umgerechnet. Die Dichte des Glases 16''' wird zu 2,5 angenommen, für die Luft wird die Dichtigkeit λ ermittelt. Die Masse des Inhalts bezieht sich immer auf Wasser von gröfster Dichte, kann jedoch auch auf 15° bezogen werden. Den Instrumenten werden mit Quecksilber belastete, austarirte Massen beigefügt, die in Gestalt und Volumen dem Pyknometer gleichkommen. Die Justirung ist so, dafs, wenn das Pyknometer mit Wasser von 4° gefüllt ist, eine gleicharmige Wage auf den Nullpunkt einsteht. Das specifische Gewicht einer Flüssigkeit findet man, wenn man die Summe aus Tara und zugelegtem Gewicht durch das Volumen des Pyknometers dividirt. Die Zulage zur Tara kann positiv oder negativ sein. Bei Wagen mit un-

gleichen Balken sind Doppelwägungen auszuführen. Präcisionspyknometer werden von Gustav Müller-Ilmenau ausgeführt. *B.*

Paul Fuchs. Temperaturcorrectionstafeln für aräometrische Messungen und über Methoden zur Ausführung dieser Reductionen[1]). — Die Tafeln sollen zur Erweiterung der Anwendung des Procentaräometers dienen, und deshalb liegen den Intervallen der Tafeln Procente gelöster Substanz zu Grunde. Ausgeführt sind dieselben für H_2SO_4, HNO_3, HCl und NH_3. Die Correctionen zur Reduction der Aräometerangaben auf Normaltemperatur sind bedingt durch Aenderung des Volumens des Glasinstrumentes und durch Aenderung der Dichte der Eintauchflüssigkeit mit der Temperatur. Man trägt an der Hand der in Tafeln enthaltenen Zahlen Curven in ein Coordinatensystem ein, von denen die meisten zwischen + 10 und + 20° linear sind, so dafs man aus einer Correctionscurve durch parallele Verschiebung die andere leicht erhalten kann. Die kleinsten Intervalle der Temperatur betragen 0,1°, die des Procentgehaltes ganze Procente. Für gewöhnlich genügt eine Markirung von 10 zu 10 Proc., nur für höchste Concentrationen ist eine solche für jedes Procent nothwendig. Die Temperaturcorrectionscurven sind, damit die Genauigkeit durch die Kleinheit des Systems nicht leidet, mit einem zehnmal gröfseren Werth aufgetragen. So bedeutet die Correctionslinie durch 50 Proc. bei 10° nicht 54,5 Proc., sondern 50,45 Proc. H_2SO_4. Verfasser beschreibt sodann die Handhabung des Procentaräometers in Verbindung mit den Tafeln und eine automatische Reduction mit Hülfe einer mechanischen Vorrichtung, welche bei Gustav Müller in Ilmenau zu beziehen ist. Es folgen dann eine Reihe von Correctionstafeln nach Dichte und Procentgehalt für HNO_3, H_2SO_4, HCl und NH_3 und eine Tafel, enthaltend die Aenderung des Volumens des Instruments mit der Ausdehnung des Glases. *B.*

Paul Fuchs. Temperaturcorrectionstafeln für aräometrische Messungen und über Beziehungen zwischen Dichtigkeit und Procentgehalt von Lösungen[2]). — Die hier mitgetheilten Tabellen zur Reduction aräometrischer Messungen auf Normaltemperatur sind die Fortsetzung der oben angegebenen Correctionstabellen für HNO_3, H_2SO_4, HCl und NH_3. Die Anordnung derselben ist gegen die frühere derartig, dafs die Correctionswerthe der verschiedenen Temperaturdifferenzen gegen die Normaltemperatur angegeben und letztere nicht zum Ausgangspunkt der Rechnung gemacht wurde. Den Correctionstafeln nach Procentgehalten sind

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1898, S. 745—755. — [2]) Daselbst, S. 904—914.

aufserdem Tafeln beigefügt, welche den Zusammenhang zwischen Dichtigkeit und Gewichtsprocenten einer wässerigen Lösung enthalten. Die Tafeln beziehen sich auf Aceton, Aethylacetat, Aethyläther, Aethylbenzol, Ameisensäure, Amylacetat, Anilin, Benzol, Chloroform, Glycerin, Methylalkohol, Nitrobenzol, Petroleum, Terpentinöl, Toluol, Xylol und auf Lösungen von KCl, KNO_3, $NaCl$, $NaNO_3$, Na_2SO_4, NH_4HCO_3, NH_4Cl und $CaCl_2$. *B.*

Paul Fuchs. Ueber neue Normalprocentaräometer [1]. — Um die Fehler in den Angaben von Aräometern zu eliminiren und die Benutzung von Tabellen und Umrechnung bei Gehaltsermittelungen gelöster Menge Substanz in einer Flüssigkeit zu vermeiden, hat Verfasser an der Hand der gebräuchlichen Tabellen Aräometer construirt, die mit Procentscalen versehen sind, aus denen man direct den Procentgehalt der betreffenden Lösung ablesen kann. Die Instrumente sind bei 15° graduirt. Eine Reduction auf diese Normaltemperatur ist in den meisten Fällen leicht mit Hülfe der in Tafeln enthaltenen Reductionsfactoren auszuführen; wo dieselben fehlen, sollen sie experimentell ermittelt werden, so dafs eine durchaus genaue directe Gehaltsermittelung mit Hülfe der neuen Instrumente möglich ist. Aufser den Procentscalen enthalten die Instrumente auch Scalen für die den Procentgehalten entsprechenden Dichten. Die neuen Aräometer werden von Gustav Müller in Ilmenau angefertigt und sind durch alle Handlungen chemischer Apparate zu beziehen. *B.*

Paul Fuchs. Das Differentialaräometer als Laboratoriums-Normal zur Ermittelung specifischer Gewichte von Flüssigkeiten [2]. — Um bei Aräometern eine Genauigkeit der Scala bis auf die dritte Decimale zu haben, kann man darin die Masse des Aräometers bei gleichbleibender Scala veränderlich machen. Solche Instrumente gehören in die Klasse der gemischten Aräometer und werden vom Verfasser Differentialaräometer genannt. Sie unterscheiden sich von den gewöhnlichen Aräometern dadurch, dafs der Körper des Instrumentes zwei Belastungskammern hat, von denen die eine in der üblichen Weise mit Quecksilber beschwert ist. Die zweite besteht aus einem oben zugeschmolzenen, unten mit gut eingeschliffenem Glasstöpsel versehenen Rohre, welches von unten nach oben die erstere Kammer durchsetzt und am unteren Rande mit dem Glase des Körpers verschmolzen ist. In diese zweite Kammer können nun justirte, mit Nummern ver-

[1] Chemikerzeit. 22, 104—105. — [2] Zeitschr. angew. Chem. 1898, S. 505—507.

sehene Taren eingeführt und dadurch die Maſse des Instrumentes verändert werden, ohne daſs gleichzeitig das Volumen des Instrumentes verändert wird. Die Taren bestehen aus allseitig verschlossenen, mit Quecksilber beschwerten Glasröhrchen. Es empfiehlt sich aus praktischen Gründen, zwei Spindeln mit verschiedenen Dichteangaben einem Satz von 0,700 bis 1,840 zu Grunde zu legen. Es werden Tabellen für die Berechnung der specifischen Gewichte aus den Scalenablesungen und den Zusatzgewichten mitgetheilt. Das Instrument wird von G. Müller in Ilmenau geliefert. *B.*

Paul Fuchs. Das Differentialaräometer als Aräopyknometer zur Bestimmung des specifischen Gewichtes von pulverförmigen Körpern [1]. — Das oben beschriebene Differentialaräometer kann unter Benutzung der zweiten Belastungskammer auch als Aräopyknometer bequem verwandt werden und ebensowohl die Dichte einer Flüssigkeit als auch die eines pulverförmigen Körpers gemessen werden. In die zweite Belastungskammer wird ein starkwandiges, unten mit einem Boden versehenes Glasrohr geschoben. Letzteres hat in der Mitte eine feine Marke und ist oben mit eingeschliffenem Stopfen verschlossen. In dieses Glasrohr füllt man nun das zu untersuchende Pulver und stampft dies mit einem Stäbchen bis zur Marke fest. Darauf schiebt man dasselbe in die zweite Belastungskammer des Aräopyknometers, verschlieſst mittelst des Stöpsels und senkt das Instrument in Wasser von 15°. Die Ablesung giebt das specifische Gewicht des Pulvers. Die Bestimmung kann in fünf Minuten ausgeführt werden und die Resultate sind bis auf die dritte Decimale ablesbar. Was die Fehler der Methode anbetrifft, so übersteigen dieselben nach einer Reihe von Versuchen des Verfassers 0,004 g nicht und sind von nur geringem Einfluſs auf die Dichte. Sie hat den Vortheil groſser Genauigkeit bei bequemer und einfacher Handhabung und sehr geringem Verbrauch an Material. *B.*

G. J. W. Bremer. Apparat zur Bestimmung der Dichte pulverförmiger Substanzen [2]. — Da Dichtebestimmungen pulverförmiger Substanzen nach der gebräuchlichen Methode mit mannigfachen Schwierigkeiten verknüpft sind, empfiehlt Verfasser einen Apparat, den er selbst in vielen Fällen erprobt hat. Eine Flasche, die, um Temperaturschwankung zu vermeiden, in Wasser steht, ist mit einem Manometer verbunden, welches aus zwei verticalen

[1] Zeitschr. angew. Chem. 1898, S. 623—625. — [2] Rec. trav. chim. Pays-Bas 17, 263—269.

Glasröhren besteht, die unten durch einen starken Kautschukschlauch mit einander verbunden sind. Zwischen der Flasche und dem Manometer befindet sich ein Dreiweghahn. Der erste Schenkel des Manometers trägt zwei Ringe mit zwei einander gegenüberliegenden Fenstern. Das Princip der Operation ist, dafs ein Luftvolumen V, welches in der Flasche und den Röhren bis zum ersten Ringe sich befindet, um ein Volumen v des ersten Manometerschenkels zwischen den beiden Ringen vermehrt wird, welches eine zu messende Veränderung des Druckes hervorruft. Dann wiederholt man die Messung, während die Flasche die Substanz enthält, deren Dichte gemessen werden soll. Letztere ist dann eine Function der Druckveränderungen, des Gewichtes der Substanz, des Barometerstandes und des Volumens v. Das Manometer ist theilweise mit Quecksilber gefüllt. Man stellt den Dreiweghahn so, dafs die Flasche und die erste Manometerröhre mit der Luft in Verbindung stehen, hebt den anderen Manometerschenkel, bis das Quecksilber im ersten Schenkel bis zum oberen Rande des Fensters im oberen Ringe steht, und dreht dann den Dreiweghahn um 180°, so dafs nun die Flasche mit dem ersten Manometerschenkel in Verbindung steht. Dann senkt man den anderen Schenkel, bis das Quecksilber im oberen Rande des Fensters vom unteren Ringe steht und mifst die Druckdifferenz in den Manometerröhren mit einem Kathetometer. Diese Messungen werden erst mit der leeren Flasche, dann nach Einbringen der Substanz ausgeführt. Das Volumen v ermittelt man durch Wägen des Quecksilbers zwischen den beiden Ringen. Für die Berechnung der Dichte werden die Formeln abgeleitet. *B.*

G. J. W. Bremer. Anhang zur Mittheilung über einen Apparat zur Bestimmung der Dichte von pulverförmigen Substanzen [1]). — Verfasser erwähnt die Messungen von Paalzer [2]) und von Baumhauer [3]), die ihm zur Zeit seiner obigen Veröffentlichung noch nicht bekannt waren und auf einem ähnlichen Princip beruhen. Es werden nochmals die Vortheile der Methode des Verfassers hervorgehoben und einige Fehler in derselben berichtigt. *B.*

Em. Lenoble. Neue Methode zur Bestimmung der Dichte pulverförmiger Körper [4]). — Bei dem Verfahren des Verfassers, das unter völligem Luftausschlufs und bei constanter Temperatur

---

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 17, 405—406. — [2]) Ann. Phys. 13, 332; 14, 176. — [3]) Arch. Neerl. 1868, S. 385. — [4]) Ann. chim. anal. appliq. 3, 361—364; Ref. Chem. Centr. 70, I, 81—82.

arbeitet, wird das zu untersuchende Pulver in eine Flüssigkeit eingebracht, die es nicht löst, und darauf wird der Apparat evacuirt und 20 Minuten in einen Thermostaten eingestellt. Wenn der Körper in Wasser unlöslich ist, hat man folgende vier Wägungen vorzunehmen. Das Gewicht des mit Luft gefüllten Pyknometers sei p_1, das Gewicht vom Pyknometer halb mit Pulver gefüllt p_2, das vom Pyknometer mit Pulver und Wasser bis zur Marke gefüllt sei p_3 und das vom Pyknometer nur mit Wasser bis zur Marke gefüllt p_4, so ergiebt sich die Dichte des Pulvers (D) zu $D = \frac{dm - a}{m - 1}$, worin d die Dichte des Wassers, a das Gewicht von 1 ccm Luft bedeutet und $m = \frac{p_1 - p_2}{p_3 - p_4}$ gesetzt ist. Wenn das Pulver in Wasser löslich ist, muſs man eine andere — organische — Flüssigkeit verwenden. Ist deren Dichte bekannt, so kann man obige Formel direct benutzen. Wo nicht, so muſs durch eine weitere Wägung des Pyknometers mit Wasser die Dichte der Flüssigkeit festgestellt werden. *Op.*

A. Gawalowski. Ermittelung der Dichte oder des specifischen Gewichtes poröser, leicht löslicher und bei niederer Temperatur schmelzender Körper [1]. — Der hauptsächlich für poröse Bausteine bestimmte Apparat besteht aus einem mit Quecksilber gefüllten Meſscylinder, in welchen die Substanz hineingebracht wird. Aus der Volumzunahme des Quecksilbers findet man das scheinbare Volumen des Körpers. Wird nun das Gefäſs evacuirt, so wird die Luft in dem porösen Stück durch Quecksilber ersetzt, und eine weitere Ablesung ergiebt das wirkliche Volumen des Stückes. Aus diesem, sowie aus dem Gewicht des Stückes läſst sich das specifische Gewicht desselben berechnen. Durch eine Reihe von Bestimmungen wird die Genauigkeit derselben dargethan. *B.*

Meſsgefäſse.

J. Bergmann. Ueber die Beobachtung des Flüssigkeitsstandes in durchsichtigen, kreiscylindrischen Röhren an Marken auf der Auſsenseite der Wandung [2]. — Der Flüssigkeitsstand im

[1]) Oesterr. Chemikerzeit. 1, 94—96; Chem. Centr. 69, I, 161. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1898, S. 853—856.

Inneren einer Röhre nach Einstellungen des Meniscus auf Marken an der Auſsenseite derselben läſst sich leicht und mit Sicherheit beurtheilen, wenn die Marke auf engen Gefäſstheilen wie bei kleinen Pipetten gezogen ist. Bei weiteren Röhren erschwert die durch Strahlenbrechung und Reflexion vorhandene Lichtfülle und die Entfernung zwischen dem zur Einstellung dienenden Gegenstand und der Marke, auf welche eingestellt werden soll, die Ablesung bedeutend. Von Vorschlägen, die Wirkung der Helligkeit zu unterdrücken oder die Parallaxe zu vermeiden, sind zu nennen: 1. Die Benutzung eines ebenen, eventuell mit Theilung versehenen, zur Axe des Geräthes parallelen Spiegels nach Jolly. 2. Das schwarz und weiſse Ablesungsblatt von Fresenius. 3. Der auf der Rückseite des Meſsgefäſses angebrachte Ablesestreifen nach Schellbach. 4. Der Erdmann'sche Schwimmer. 4a. Der Geiſsler'sche Schwimmer, von denen 1. allein zur Vermeidung der Parallaxe, 2. allein zur Hervorhebung der Grenze des Meniscus dient, 3. und 4. nur für eine beschränkte Anzahl von Geräthen verwendbar sind. Von bedeutendem Erfolg war der Vorschlag von Mohr, die Geräthe mit Marken von geeigneter Beschaffenheit zu versehen. Der Vorschlag wurde von der Kaiserlichen Normalaichungscommission angenommen und bestimmt, daſs die Marken fein, aber deutlich sind, daſs dieselben in Ebenen liegen, welche zur Axe des Geräthes senkrecht stehen und wenigstens die Hälfte der Glaswand umfassen. Auf nicht getheilten Geräthen werden die Marken ganz herumgezogen, auf den getheilten sind eine Reihe von Möglichkeiten vorhanden, derart, daſs entweder jede fünfte Marke, oder die zweite, vierte, sechste und achte, oder die erste und zehnte Marke ganz herumgezogen sind, während die anderen drei Fünftel oder die Hälfte des Umfanges bedecken. Der Schnittpunkt der horizontalen Ebene durch den tiefsten Punkt des Meniscus mit der Wandung der Marken gilt als Ablesungsstelle. Als sechster Vorschlag schlieſst sich die Meniscuseinstellungsblende an, welche aus einer geschwärzten Holzklammer besteht, die eine Platte aus mattem Glase trägt. Die Klammer besteht aus zwei Schenkeln, welche das Geräth umfassen und mit Handgriffen versehen sind und durch einen Gummiring zusammengehalten werden. Auf den hinteren Schenkel ist die Glasplatte aufgesetzt, welche zerstreutes Licht durchläſst und einen hellen Hintergrund bildet. Für verschieden weite Gefäſse haben die Klammern verschiedene Weite. Es heben sich so die Marken des Meniscus gut ab und ermöglichen genaue Einstellungen. *B.*

G. E. Barton. Volumetrische Apparate[1]). — In einer Reihe von Tabellen giebt Verfasser die Abweichungen bei Meſsgefäſsen an, wenn dieselben bei verschiedenen Versuchstemperaturen geaicht, ausgemessen oder ausgewogen sind und kommt zu dem Schluſs, daſs für Maſse und Gewichte 22° C. die günstigste Temperatur sei, da bei einer langen Reihe von Versuchen die Temperatur des Laboratoriums an Arbeitstagen 21,8° C. war und Verfasser der Ansicht ist, daſs diese Temperatur für Leute, die nicht schwere körperliche Arbeit zu verrichten hätten und sich in Räumen ohne künstliche Ventilation befänden, am zuträglichsten wäre. Die Abweichungen der Volumen bei 4° und der gewöhnlichen Temperatur steigen bis zu 0,45 ccm pro Liter und bei 15° bis zu 0,2 ccm pro Liter. Dagegen würde die Abweichung von Volumen, die bei 22° normal wären, selbst wenn die Versuchstemperatur gelegentlich auf 29° stiege, lange nicht so bedeutend sein und alle Gründe, die man für die Annahme von 15 oder 4° als Normaltemperatur für Graduirungen von Meſsgefäſsen angeführt hat, sprechen vielmehr für 22° als Normaltemperatur. *B.*

Otto Bleier. Eine neue Methode zum Messen der Flüssigkeiten[2]). — Um bei verhältniſsmäſsig geringer Höhe groſse Flüssigkeitsmengen möglichst genau zu messen, hat Verfasser eine Bürette construirt, welche aus zwei parallelen Schenkeln besteht, die unten durch einen Kautschukschlauch verbunden sind und einen gemeinsamen Abfluſs haben. Der erste Schenkel ist röhrenförmig, unten durch einen Glashahn abgesperrt und bei einem Gesammtinhalt von 20 ccm in 0,05 ccm getheilt. Der zweite Schenkel besteht aus fünf über einander stehenden Kugeln, von denen jede zwischen zwei Marken 20 ccm faſst. Bei Titrationen läſst man aus der Kugelbürette so lange Flüssigkeit ausflieſsen, bis die gewünschte Reaction eingetreten ist, und füllt dann die zum Theil ausgelaufene Kugel bis zur nächst höheren Marke aus der Röhrenbürette nach. Um bestimmte Mengen von Flüssigkeit ausflieſsen zu lassen, versieht man auch die Kugelbürette unten mit einem besonderen Hahn, und kann nun durch geeignete Benutzung der beiden Büretten jedes beliebige Quantum Flüssigkeit genau abmessen. Die Büretten können in allen Dimensionen ausgeführt werden. *B.*

Otto Bleier. Zum Messen von Flüssigkeiten[3]). — Nach Art der oben beschriebenen zweischenkeligen Meſsbüretten hat

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 20, 731—739. — [2]) Chemikerzeit. 22, 298—299; vgl. auch daselbst S. 59—60. — [3]) Daselbst, S. 376.

Verfasser dreischenkelige Mefsbüretten construirt, welche den dreischenkeligen Gasmefsröhren mit Reserveräumen entsprechen. Die drei parallelen Schenkel sind jeder unten durch einen Glashahn abgesperrt und durch Kautschukschläuche mit einem gemeinsamen Ablauf verbunden; der erste Schenkel ist röhrenförmig und fafst 10 ccm; der zweite Schenkel hat fünf Erweiterungen von je 10 ccm Inhalt, der dritte Schenkel deren vier von je 60 ccm Inhalt. Die Abmessungen können in diesem Verhältnifs natürlich auch beliebig anders sein. Die Handhabung des Apparates ist genau wie die des oben beschriebenen zweischenkeligen Apparates. *B.*

Karl Zulkowski. Sicherheitspipette mit Gummirohr [1]). — Um den Stand der angesaugten Flüssigkeit in der Pipette genau sehen zu können und das Einstellen der Flüssigkeit auf die Marke zu erleichtern, hat Verfasser das Saugrohr der Pipette mit einer kleinen Sicherheitskugel versehen, dann etwas abwärts gebogen und an dem Ende einen so langen Kautschukschlauch mit Mundstück angebracht, dafs das Auge in die richtige Lage gelangen kann. Auch das Vollsaugen gröfserer Pipetten wird durch diese Vorrichtung erleichtert, wenn bei jedem Athemholen der Schlauch mit der Hand zugedrückt wird, so dafs keine Flüssigkeit zurückfliefsen kann, wie das bei anderen Pipetten meist der Fall ist. Die Pipetten sind gesetzlich geschützt und werden von Geifsler Nachfolger in Bonn angefertigt. *B.*

Carl Sander. Pipette und Verschlufs [2]). — Um Flüssigkeiten, die nicht ohne Schaden mit dem Munde angesaugt werden können, schnell und genau abzumessen, hat Verfasser das obere Ende einer Pipette dahin abgeändert, dafs der obere Stiel nicht in gerader Richtung verläuft, sondern durch eine Verdickung unterbrochen ist, in welcher die Canäle dicht über einander nach aufsen münden. Ueber der Verdickung schleift ein Glasring, der an der einen Seite etwas erweitert ist, so dafs bei geeigneter Stellung desselben die beiden Canäle in dieser Erweiterung communiciren. An der entgegengesetzten Seite des Glasringes ist ein Röhrchen an denselben angesetzt, so dafs nach geeigneter Drehung des Ringes das Röhrchen den unteren Canal direct mit der Atmosphäre in Verbindung setzt und die Pipette abfliefsen kann. Als Saugflasche dient eine theilweise luftleere, starkwandige Standflasche. Der Apparat wird von E. Leybold's Nachfolger in Cöln angefertigt. *B.*

D. Simons. Neue Ventilpipette für Molkereibetriebszwecke

---

[1]) Chemikerzeit. 22, 226. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. 37, 497.

und Laboratorien [1]). — Die Pipette wird wie ein Stechheber benutzt und durch Bewegung eines Stabes, der durch die Pipette hindurch geht und unten conisch in das untere Ende der Pipette eingeschliffen ist, gefüllt oder entleert. *Bdl.*

Friedrichs. Kühlpipette [2]). — Dieselbe besteht aus einer kugelförmigen Pipette, deren oberes Rohr durch einen Kautschukdruckballon verschlossen ist; das untere Ende ist spiralförmig gewunden. Man soll damit eine beschleunigte Abkühlung heifser Flüssigkeiten erreichen und in den Stand gesetzt werden, schnell Proben von heifsen Flüssigkeiten behufs weiterer Untersuchung zu entnehmen. Die Pipette wird von Greiner und Friedrichs, Stützerbach, angefertigt. *B.*

H. Bremer. Pipette mit automatischer Einstellung [3]). — Das eigentliche Mefsgefäfs ist eine Vollpipette mit zwei ganz gleichen Röhren, die beide in Spitzen mit gleich weiten, sehr engen Oeffnungen auslaufen. Sie wird mittelst eines Gummistopfens dicht in eine zweite, abgekürzte, mit Glashahnverschlufs versehene Pipette eingesetzt. Die Pipette wird gefüllt durch Eintauchen der untersten Spitze in die Flüssigkeit und Saugen an der oberen Oeffnung bei offenem Hahn. Ist die Mefspipette ganz gefüllt, so tritt die Flüssigkeit aus deren oberer Oeffnung aus und in die Ansatzpipette über. Unter weiterem Saugen schliefst man den Hahn; durch Nachströmen der Flüssigkeit in den luftverdünnten Raum gleicht sich der äufsere und innere Druck aus. Beim Oeffnen des Hahnes fliefst der Inhalt der Mefspipette aus. Der Apparat empfiehlt sich zur Anwendung dann, wenn öfter genau gleiche Mengen abzumessen sind. Die Anfertigung und Einstellung dieser Mefspipetten auf ein bestimmtes genaues Volumen ist natürlich schwieriger als bei den gewöhnlichen Pipetten mit Marke. *Smdt.*

Luftpumpe. Gebläse. Gasapparate.

Egon Müller. Eine neue Sprengel'sche Quecksilberluftpumpe [4]). — Die Pumpe enthält ein weiteres und ein engeres Fallrohr. Mit Hülfe des ersteren evacuirt man auf 40 mm, was in 20 Minuten meist beendet sein wird. Dann benutzt man zur vollständigen Evacuirung das enge Fallrohr, durch welches das

---

[1]) Milchzeit. 27, 713. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. 37, 443. — [3]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genufsm. 1, 316—320. — [4]) Ann. Phys. 65, 476—478.

Quecksilber tropfenweise fällt, so dafs der Inhalt des Reservoirs 50 Minuten ausreicht. Man kann also die Pumpe sich selbst überlassen und wird durch ein Läutewerk gerufen, sowie eine Auffüllung des oberen Reservoirs nöthig ist. Unterläfst man dies, so arbeitet die Pumpe nicht weiter, ohne dafs das Vacuum verschwindet. Mit der Pumpe sind Vorrichtungen zur Aufsammlung der Gase, zur Einführung getrockneter Gase und zur Herstellung eines circulirenden Gasstromes verbunden. *Bdl.*

Horace Jervis. Laboratoriumsbemerkungen. Eine einfache Pumpe [1]). — Der als Druck- oder Saugpumpe zu gebrauchende Apparat besteht aus einem Pulverglas, das mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen ist. Durch die eine Bohrung ist ein ⊣-Stück geführt, das am unteren Ende durch einen mit Schlitz und Stöpsel versehenen Kautschukschlauch nach Art eines Bunsen'schen Ventils verschlossen ist. Das horizontale Stück ist erweitert und enthält im Inneren ebenfalls ein Bunsensches Ventil als Ende eines Glasröhrchens, durch welches die Verbindung mit der äufseren Luft hergestellt ist. Das verticale, unten durch Ventil geschlossene Rohrstück dient als Pumpenstiefel und enthält den Kolben. Beim Hochziehen des letzteren strömt durch das horizontale Ventil Luft ein, während das untere geschlossen wird, beim Hinabdrücken des Kolbens wird das horizontale Ventil geschlossen, während die Luft durch das untere Ventil ausströmt. Auch Wasser kann mit Hülfe des Apparates bewegt werden. *B.*

Bertram B. Boltwood. Eine neue Form des Wassergebläses [2]). — Von den zahlreichen Formen derartiger Apparate haben die von Richards und Muencke angegebenen die weiteste Verbreitung gefunden, die beide als Injectoren wirken, indem ein dünner Wasserstrahl durch eine enge Oeffnung in ein gröfseres Gefäfs getrieben wird, wobei eine Menge Luft mitgerissen wird, die sich dann wieder vom Wasser trennt. Die besondere Construction der Injectorröhre vermindert aber die Geschwindigkeit des Wasserstrahls, so dafs die Röhre fast vollständig mit Wasser gefüllt ist. Die Nachtheile obiger Apparate sind bei dem des Verfassers vermieden und dadurch wird die Wirksamkeit bedeutend erhöht. Die besondere Construction des Apparates kann ohne Zeichnung nicht wohl beschrieben werden, weshalb diesbezüglich auf das Original verwiesen werden mufs. Als besondere Vortheile seiner Construction giebt Verfasser an, dafs die Eintrittsöffnung für

[1]) Chem. News 78, 73. — [2]) Amer. Chem. J. 20, 577—580.

Wasser und Luft so weit ist, dafs keine merkliche Reibung vorhanden ist. Die Injectorröhre ist ohne Biegung, daher der Wasserstrahl nicht abgelenkt und das Maximum der Wirksamkeit erlangt. Die Energie des Strahles wird auf ein grofses Wasservolumen übertragen, welches beständig im Apparat circulirt. Die Strahldüse des Wassers ist so, dafs der Wasserstrahl cylindrisch und ununterbrochen in einer Länge von 15 Zoll wirkt. Ein Vergleich der Wirksamkeit der Gebläse von Richards, Muencke und der neuen Form ergiebt, dafs erstere beiden 5,5 und 6,2 Liter Wasser pro Minute und 5,5 und 7,2 Liter Luft liefern, die neue Form bei 2,7 Liter Wasser 8,1 Liter Luft. Der Wasserdruck betrug 100 Fufs. *B.*

Bourcet und Berlemont. Ein neues Gebläse [1]). — Der Apparat soll als Ersatz von theuren und unbeständigen Metallgebläsen dienen und besteht aus einer dreihalsigen Wulff'schen Flasche, in deren mittleren Tubus eine gewöhnliche Wasserstrahlluftpumpe eingesetzt ist. Der zweite Tubus trägt einen Heber, der nahe über dem Boden der Wulff'schen Flasche endigt und aufsen einen Kautschukschlauch und Quetschhahn zur Regulirung des Wasserabflusses hat. Der dritte Tubus trägt ein kurzes, umgebogenes Röhrchen zur Ableitung der Druckluft. Der Wasserabflufs wird so regulirt, dafs die Flasche zu einem Drittel mit Wasser gefüllt ist. Man kann an dem Apparat noch einen vierten Tubus anbringen und diesen mit einem Manometer oder mit einer Quecksilbersicherung verbinden. Als besondere Vorzüge der Vorrichtung werden genannt die geringen Herstellungskosten, die einfache Handhabung und die Vorzüglichkeit seiner Wirkung, indem bei einem Wasserverbrauch von nur 300 Litern pro Stunde von geringem Druck Druckluft von 50 ccm Quecksilber erzeugt wird. *B.*

Paul Murrill. Gasdruckregulator [2]). — Die zahlreichen für diesen Zweck in Vorschlag gebrachten Apparate weisen mannigfache Uebelstände auf, indem dieselben theils ihren Zweck vollständig verfehlen, theils unzweckmäfsig sind für einen allgemeinen Gebrauch wegen ihrer Kosten oder Schwierigkeiten in der Construction u. s. w. So die Apparate von Moitessier, von Girond, Schiff und Knudsen. Der vom Verfasser angegebene Apparat besteht aus einem Gasometer mit zwei concentrischen Kesseln und Wasserfüllung, in dessen Gasraum die Gaszuführungs- und Gasableitungsröhre endigen. Der innere Kessel ist nun vermittelst eines Hebels mit dem Hahn der Gaszuführungsleitung verbunden

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 19, 479. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 20, 501—504.

und bewirkt beim Steigen des Kessels ein Schliefsen des Hahnes, beim Sinken ein Oeffnen desselben, so dafs das aus dem Gasometer austretende Gas stets unter einem Druck steht, der gleich ist dem Gewicht des inneren Gaskessels. *B.*

Theodore William Richards. Ein bequemer Gasgenerator und Anordnung zum Auflösen fester Körper [1]). — Der feste Körper, aus dem das Gas entwickelt werden soll, z. B. Marmor, befindet sich in einem oben und unten durch Korken verschlossenen weiten Glasrohr, das in der Mitte eines weiteren Glascylinders befestigt ist. Der obere Kork trägt das Ableitungsrohr. Von den zwei Bohrungen des unteren Korkes trägt die eine ein durch den Marmor hindurchgehendes Rohr, dessen unteres Ende mit dem unteren Ende des Korkes abschneidet. In der anderen Bohrung befindet sich ein Rohr, dessen oberes Ende mit dem oberen Ende des Korkes abschneidet, während das untere bis auf den Boden des Glascylinders reicht. Oeffnet man den Entwickelungshahn, so tritt die Säure aus dem Cylinder durch das erste Rohr ein, fliefst von oben über den Marmor und aus dem Rohr mit Marmor durch das am Boden befindliche Rohr in den äufseren Cylinder. Es kommt also der Marmor immer mit frischer Säure in Berührung, während die erschöpfte Säure sich am Boden des Cylinders sammelt und von dort abgezogen werden kann. In ähnlicher Weise kann man auch schnell gesättigte Lösungen irgend eines Stoffes herstellen, indem man den aufzulösenden Stoff an Stelle des Marmors in das innere Rohr bringt und den Cylinder mit dem Lösungsmittel füllt. Die gesättigte Lösung wird dann vom Boden des Cylinders durch Tubus oder Heber abgelassen. *Bdl.*

G. Sellier. Continuirlicher Gasentwickelungsapparat [2]). — Eine gewöhnliche Flasche ist mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen; durch die eine Bohrung des letzteren geht bis auf den Boden der Flasche das Rohr eines Hahntrichters, durch die andere Bohrung ein Gasableitungsrohr, das ebenfalls mit einem Hahn verschlossen werden kann. Der Boden der Flasche ist mit Quecksilber einige Centimeter hoch überschichtet, oder das Trichterrohr taucht in ein kleines Gläschen, in welchem sich Quecksilber befindet. Das Entwickelungsmaterial befindet sich in der Flasche, die Säure läfst man durch den Hahntrichter fliefsen. Schliefst man den Hahn der Gasableitungs-

[1]) Amer. Chem. J. 20, 189—195. — [2]) Ann. chim. anal. appliq. 3, 151—153; Chem. Centr. 69, II, 1.

röhre, so wird von dem sich entwickelnden Gas das Quecksilber in der Trichterröhre in die Höhe gedrückt. Hat es seinen höchsten Stand erreicht, so schliefst man den Trichter und läfst aus dem Ableitungsrohr den Druck ab. Bei einem Druck von wenigstens 25 ccm Wasser leistet der einfache Apparat viel und wird für Laboratorien empfohlen, die wenig Gas verbrauchen. *B.*

E. Jäger. Neuer Gasentwickelungsapparat [1]). — Der Apparat besteht aus einem weiten Pulverglase, in welches ein pokalähnliches Gefäfs hineingesetzt wird, welches zur Aufnahme der Entwickelungssubstanz dient. Ueber dasselbe wird eine doppelte Glocke gestülpt, welche aus zwei in einander geschobenen cylindrischen Glocken besteht, von denen die äufsere, welche gröfser ist als die andere, oben in eine mit einem seitlichen Ansatzrohr versehene Röhre übergeht, während an die innere kleinere Glocke oben ein Glasstab angeschmolzen ist, mittelst welchem sie durch einen Gummistopfen im Halse des Ansatzrohres der weiteren Glocke in geeigneter Stellung gehalten wird. Die kleinere Glocke reicht mit ihrem unteren Ende in der tiefsten Stellung bis etwas unter den Boden des pokalähnlichen Gefäfses, welches in diesem schräg abwärts gerichtete Bohrungen hat zum Abflufs der Entwickelungsflüssigkeit. Ist der Apparat gefüllt, so kann bei gesenkter innerer Glocke die Flüssigkeit nicht an das Entwickelungsmaterial. Soll der Apparat in Thätigkeit gesetzt werden, so wird die Doppelglocke um ein bestimmtes Stück gehoben und in dieser Stellung festgehalten; die Flüssigkeit kann jetzt zum Entwickelungsmaterial treten und das entwickelte Gas entweicht aus dem oben erwähnten seitlichen Ansatzrohr der Verlängerung der äufseren Glocke. Wird die Doppelglocke herabgelassen, so wird selbst bei offenem Entbindungsrohr kein Gas mehr entwickelt. *B.*

Hjalmar Löndahl. Anordnung an dem Schwefelwasserstoffapparat mit mehreren Hähnen [2]). — Der Schwefelwasserstoffapparat des Verfassers [3]), welcher sich dadurch auszeichnet, dafs an ihm das aus zwei Kipp'schen Apparaten entwickelte Gas in einen Ballon geleitet wird, der gleichzeitig als Waschflasche dient und aus dem das Gas mit Hülfe mehrerer Hähne entnommen wird, ist dahin abgeändert, dafs der Ballon und die Entwickelungsapparate unter dem Abzug aufgestellt sind, während eine einzige Röhre aus dem Ballon zu einem auf einem Brettchen montirten Vertheilungssystem im Abzuge selbst führt. Der Ballon wird

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1898, S. 961; Oesterr. Chemikerzeit. 1, 314—315. — [2]) Chemikerzeit. 22, 442. — [3]) JB. f. 1892, S. 2638.

durch einen Korkstopfen mit einem Ueberzug von Gyps, der mit Leinöl getränkt wird, gedichtet. *B.*

Erich Kalefs. Neue Laboratoriumsapparate. Gasometer [1]). — Der Gasometer ist ein Kipp'scher Apparat, an welchem die mittlere Kugel fehlt. Die untere Kugel hat einen Tubulus zur Einleitung des Gases. Letzteres drückt das Wasser aus der unteren Kugel durch die Trichterröhre in die obere Kugel. Bei Entnahme des Gases wirkt der Apparat umgekehrt, wobei der Druck, unter welchem das Gas ausströmt, durch einen Hahn, der in der Trichterröhre angebracht ist, regulirt wird. Der Apparat wird von F. A. Kühnlenz, Frauenwald in Thür., geliefert. *B.*

Erich Kalefs. Neue Laboratoriumsapparate. Gaswaschflasche [2]). — Dieselbe ist in der Art der Trockenthürme ausgeführt und durch einen eingeschliffenen Stöpsel verschlossen, der Gasein- und -austritt enthält. Das entweichende Gas wird von einem dicht über dem Boden befindlichen Tubulus durch Kautschukschlauch der betreffenden Ableitung im Stöpsel zugeführt. Durch eine Drehung des Stöpsels sind sowohl Zu- wie Ableitung versperrt. Der Apparat wird von F. A. Kühnlenz in Frauenwald in Thüringen geliefert. *B.*

Gustav Müller. Ueber einige neue Laboratoriumsapparate [3]). — *Gaswasch- und Trockenapparat.* Zu demselben hat Verfasser mehrere seiner Energiewaschflaschen hinter einander und neben einander geschaltet und auf einem gemeinsamen Untergestell vereinigt. Ein am Gaseintrittsröhrchen angeschmolzener Dreiweghahn ermöglicht es, bei Anwendung des Apparates für Elementaranalysen, die Leitung für Sauerstoff und Luft allmählich frei zu geben, beide Wege für ein und dasselbe Gas zu benutzen und innerhalb der Operation die Gaszufuhr ganz abzusperren. Der Apparat wird im glastechnischen Institut des Verfassers angefertigt. *B.*

Paul Fuchs. Ueber eine mit grofser Oberfläche wirkende Gaswasch- und Trockenflasche [4]). — In den Hals eines Standcylinders ist eine unten geschlossene weite Röhre eingeschliffen, deren oberes, aus dem Hals herausragendes Ende etwas gekröpft und dann durch eine Wölbung geschlossen ist. Von oben durch diese Wölbung und im Boden eingeschmolzen, unterhalb desselben in einer kleinen Kugel mit vielen feinen Oeffnungen endigend, führt die Gaszuführungsröhre. Unterhalb des Halses ist im Innern

---

[1]) Chemikerzeit. 22, 581. — [2]) Daselbst. — [3]) Daselbst, S. 451. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 1898, S. 77—78.

der eingeschliffenen Röhre ein engeres Röhrchen eingeschmolzen, welches auf dem Boden der eingeschliffenen Röhre endigt. Aufserdem ist an die Wölbung noch ein seitliches Gasableitungsröhrchen angeschmolzen. Ein in den Cylinder eingeleitetes, zu reinigendes Gas passirt also zunächst durch die feinen Oeffnungen eine in dem Cylinder befindliche Waschflüssigkeit, wird dann auf den Boden der eingeschliffenen Röhre geleitet, passirt in letzterer aufsteigend die hierin befindliche zweite Wasch- oder Trockensubstanz und entweicht durch die Ableitungsröhre. Bei dieser Gaswasch- und Trockenflasche ist die absorbirende Oberfläche circa zehnmal so grofs wie bei einer Drechsel'schen. Angefertigt und in den Handel gebracht werden die Flaschen von Gustav Müller in Ilmenau. *B.*

A. G. Vernon Harcourt. Eine zweckmäfsige Form einer Trockenröhre [1]). — Der Apparat besteht aus einem V-förmigen Rohr in einem hölzernen Fufs nach Art einer Gay-Lussac'schen Bürette. Das weitere Rohr hat zwei Zoll über dem Boden eine Einschnürung, auf welche ein gröfseres Stück Bimsstein gelegt wird, dann wird das Rohr mit kleineren Stücken nachgefüllt, die mit Schwefelsäure getränkt sind. Man läfst das zu trocknende Gas durch die engere Röhre einströmen. Hat sich unterhalb der Einschnürung eine gröfsere Menge verdünnter Schwefelsäure angesammelt, so wird diese durch das engere Rohr entleert und durch das weitere Rohr concentrirte nachgegeben. Eintritts- und Austrittsöffnung des Gases sind in derselben Höhe angebracht, so dafs mit leichter Mühe verschiedene Waschflaschen hinter einander geschaltet werden können. *B.*

Gustav Müller. Ueber einige neue Laboratoriumsapparate [2]). — *Rapidexsiccator.* Derselbe zeichnet sich durch einen nach dem Hempel'schen Princip construirten Einsatz aus. Derselbe besteht aus einem weiten, porösen Thoncylinder, welcher im ersten Drittel einen glasirten Boden besitzt, über welchem concentrirte Schwefelsäure sich befindet. Unterhalb des Bodens ist die Thonzelle mit Oeffnungen versehen. Der Cylinder wird vollständig mit Schwefelsäure getränkt, so dafs die trocknende Oberfläche dadurch sehr grofs wird. Der Cylinder steht auf einem Untersatz von passender Form, welcher gleichzeitig als Träger der zu trocknenden Substanz dient. *B.*

T. v. Wolff. Zwei Apparate für den Gebrauch im organisch-chemischen Laboratorium [3]). — *Exsiccatoreinsatz aus Metall.* Vier

---

[1]) Chem. News 78, 156. — [2]) Chemikerzeit. 22, 450—451. — [3]) J. pr. Chem. [2] 57, 548.

Messingplatten sind in Etagen über einander angeordnet und durch einen Metallbügel, der durch die Ränder der Platten geführt ist, in ihrer Lage befestigt. Die oberste Platte trägt Oeffnungen für Uhrgläser, während in die unteren Abtheilungen passende Glasschalen hineingeschoben werden. Der Apparat wird von Kaehler und Martini in Berlin in den Handel gebracht. *B.*

W. Meyerhoffer. Apparat zur Vornahme von chemischen Operationen aller Art in einem Raum, der mit einem beliebigen Gas gefüllt werden kann [1]). — Der Apparat ist ein Exsiccator von parallelepipedischer Form aus dicken Glasplatten in Messingrahmen von 50 cm Länge, 40 cm Breite und 40 cm Tiefe. Vermittelst zweier seitlicher Hähne kann der Apparat mit einem beliebigen Gase gefüllt oder evacuirt werden. Der obere Boden ist mit Schrauben auf einer Gummidichtung befestigt und kann behufs Einbringen von Apparaten ganz entfernt werden. An verschiedenen Seiten sind runde Oeffnungen angebracht, in welchen kurze Metallstutzen luftdicht eingekittet sind, die nach aufsen durch eine Metallplatte auf einer Gummidichtung verschlossen werden können, nach innen mit einer Membran aus Kautschuk verschlossen sind, welche ein rundes Loch hat und sich fest um das Gelenk einer hindurchgesteckten Hand legt, so dafs an dieser Stelle kein Gas entweichen kann, während die Hand im Innern des Kastens arbeitet. Die Membran ist, um den Händen freiere Beweglichkeit zu verleihen, kein ebenes Stück, sondern ein abgestumpfter Kegel, dessen obere Grundfläche die Oeffnung enthält. Der Apparat kann Verwendung finden als Exsiccator, beim Arbeiten mit hygroskopischen Substanzen, bei Ausschlufs von Luftsauerstoff oder bei Gegenwart eines bestimmten Gases. Der Apparat wird von Kaehler und Martini in Berlin angefertigt. *B.*

Thermometer. Heizvorrichtungen.

Theodor W. Richards. Die Uebergangstemperatur des Natriumsulfats: ein neuer Fixpunkt in der Thermometrie [2]). — Da es angenehm ist, zwischen 0 und 100° noch einen Fixpunkt zum Kalibriren der Thermometer zu besitzen, so schlägt Verfasser hierfür den Umwandlungspunkt von Natriumsulfat vor. Dieser Körper läfst sich sehr leicht durch Umkrystallisiren aus

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1898, S. 702—703. — [2]) Sill. Am. J. [4] 6, 189—208; Zeitschr. physik. Chem. 26, 690—698.

Wasser rein darstellen. Die besten Resultate bei der Bestimmung des Umwandlungspunktes werden erhalten, wenn man das Salz langsam schmilzt, und nicht, wenn man es erstarren läfst, weil das wasserfreie Salz viel weniger im Stande ist übersättigte Lösungen zu bilden als das hydratische; auch schmilzt es augenblicklich, wenn es über den Uebergangspunkt erwärmt ist. Beim Erstarren dagegen mufs das wasserfreie Salz sich auflösen und wasserhaltiges abscheiden. Hierzu ist längere Zeit erforderlich als zum Schmelzen. Eine Vermehrung der festen oder flüssigen Phase übt keine Wirkung auf den Fixpunkt aus. Verfasser verwendet eine Mischung von gepulvertem Hydrat und Anhydrid. Der Fixpunkt bezogen auf ein Quecksilberthermometer liegt bei 32,484°. *Op.*

W. Meyerhoffer und A. P. Saunders. Ein neuer Fixpunkt für Thermometer. Vorschlag für eine Normalzimmertemperatur[1]). — An Stelle des von Richards vorgeschlagenen Fixpunktes in der Thermometrie halten Verfasser den Umwandlungspunkt von Glaubersalz in Gegenwart von Chlornatrium als thermometrischen Fixpunkt für praktischer. Der Punkt liegt etwa bei 17,9° und wird durch Vermischen von 1 Mol. Glaubersalz mit 1 Mol. Kochsalz erhalten. Da er in der Nähe der gewöhnlichen Zimmertemperatur liegt, so sind Aufsenbäder zur Erhaltung der Temperaturconstanz unnöthig. Verfasser empfehlen diese leicht zu realisirende Temperatur als „Normalzimmertemperatur" bei der Kalibrirung von Gefäfsen, Dichte-, Löslichkeits- und Leitfähigkeitsbestimmungen, Aichungen von Thermometern, Aräometern u. s. w. *Op.*

Daniel Berthelot. Ueber die Messung hoher Temperaturen durch die Differentialmethode[2]). — Nach der vom Verfasser bereits früher[3]) beschriebenen Methode, die auf dem Gesetz beruht, dafs bei einer Verringerung der Dichte eines Gases einerseits durch Erhöhung der Temperatur, andererseits durch Verminderung des Druckes ein Lichtstrahl in beiden Fällen gleich stark gebrochen wird, hat Verfasser jetzt Temperaturen über 200° gemessen. Zur Erzeugung der hohen Temperaturen wurde ein Platindraht durch den elektrischen Strom erhitzt. Durch Einschalten von Widerständen liefs sich die Temperatur sehr constant erhalten. Die Resultate der Untersuchung wird Verfasser später veröffentlichen. *Op.*

Gustav Müller. Thermometer mit Compensirung der ther-

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 27, 367—368. — [2]) Compt. rend. 126, 410—412. — [3]) JB. f. 1895, S. 204.

mischen Nachwirkung [1]). — Die bei hohen Temperaturen ziemlich bedeutende thermische Nachwirkung kann ohne Anbringung von Correcturen dadurch auf ein Minimum reducirt werden, dafs an ein und demselben Thermometergefäfse zwei Gläser benutzt werden. Das vom Glaswerk Jena speciell für diesen Zweck hergestellte Glas 335''' hat die Zusammensetzung:

K_2O	Na_2O	MgO	B_2O_3	M_2O_3	Mn_2O_3	As_2O_3	SiO_2
9,0	8,5	5,0	7,0	3,0	0,1	0,3	67,1 Proc.

Dasselbe wird in Form eines Stiftes in das Thermometergefäfs aus Jenaer Glas 16''' von der Zusammensetzung:

K_2O	Na_2O	B_2O_3	M_2O_3	ZnO	SiO_2
7,0	14,0	2,0	2,5	7,0	67,5 Proc.

von unten eingeschmolzen. Ein Herausspringen des Stiftes ist, weil beide Gläser fast denselben Ausdehnungscoëfficienten haben, nicht zu befürchten. Aus den Beobachtungen von Hoffmann ergab sich, dafs das Verhältnifs von Gefäfs zu Compensationsstift $1:{}^1/_9$ bis ${}^1/_8$ das günstigste ist. Die Kleinheit des Stiftes machte es lange unmöglich, ihn mit der nöthigen Genauigkeit in das Gefäfs zu schmelzen, so dafs das Volumen gröfser oder kleiner wurde; nur durch besondere Vorsichtsmafsregeln wurde diese Schwierigkeit überwunden. Die Constanz des Nullpunktes ist sehr vollkommen. *B.*

Paul Fuchs. Ueber Siedepunktsreductionstafeln auf Normaldruck und Thermometer mit Temperatur- und Spannkraftstheilungen von Dämpfen [2]). — Verfasser giebt in einer Anzahl von Tafeln Siedepunktsreductionen für Aceton, Aethylalkohol, Anilin, Benzol, Methylalkohol, Monobrombenzol, Monochlorbenzol, Metaxylol entsprechend den verschiedenen Drucken von 710 bis 780 mm in ganzen Millimetern auf den Normaldruck. Aufser den Siedepunktscorrectionstafeln giebt es auch Thermometer mit verstellbarer Scala zur Reduction auf 760 mm, die jedoch nicht empfehlenswerth sind, weil sie zu leicht mechanischen Veränderungen unterworfen sind. Vermieden sind diese Uebelstände, wenn man neben der Temperaturscala, z. B. für Benzol, die Spannkraft des Dampfes einträgt. Man kann auf diese Weise aus einer Siedepunktsbestimmung ohne Beobachtung des Luftdruckes direct den dem Normaldruck entsprechenden Siedepunkt ablesen. Der auf 0° reducirte Barometerstand würde sich dann mit der auf der Spannkraftscala abgelesenen decken, wenn reine Substanz vorliegt. Die Instrumente werden von Gustav Müller, Ilmenau, angefertigt. *B.*

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1898, S. 29. — [2]) Daselbst, S. 869—871.

L. N. Vandevyver. Apparat zur Bestimmung des Schmelzpunktes[1]). — Der Apparat besteht aus einem Draht, an welchem etwas über dem unteren Ende ein horizontaler Ring angebracht ist, auf welchen man von oben einen zweiten auflegen kann. Zwischen beide Ringe legt man eine kleine Scheibe weifsen Filtrirpapiers, auf welche ein Stück der betreffenden Substanz gebracht wird. Am unteren Ende des Drahtes befindet sich ein kleiner Spiegel, der gegen den Draht um 135° geneigt ist. Die Vorrichtung wird in ein weites Reagensglas eingehängt und an dem Stöpsel befestigt, der das Glas verschliefst. Aufserdem wird durch den Stöpsel ein genaues Thermometer bis in die Nähe der Substanz eingeführt. Das Reagensglas wird in ein Wasser-, Glycerin- oder Paraffinbad eingehängt, in welchem durch einen Rührer die Temperatur ausgeglichen wird. Man beobachtet vor einem hellen Fenster in dem Spiegel den Augenblick, in welchem die schmelzende Substanz in dem Papier einen Flecken erzeugt. Bei Substanzen, die dieses schon bei gewöhnlicher Temperatur thun, wird das Papier durch eine Glasplatte ersetzt, bei hohen Temperaturen der Glasspiegel durch einen solchen aus Metall. Die gröfsten Differenzen, die Verfasser mit diesem Apparate constatirte, betrugen 0,1°. *B.*

Iv. Wolff. Apparat für den Gebrauch im organisch-chemischen Laboratorium. Halter für Schmelzröhrchen[2]). — Derselbe besteht aus einem metallenen Träger, dessen Enden auf den Rand des Becherglases zu ruhen kommen. In der Mitte des Trägers ist senkrecht nach unten ein runder Metallstab mit Gewinde angebracht, an welchem zwei unabhängig von einander drehbare horizontale und durchbohrte Metallstreifen als Träger für die Schmelzröhrchen angebracht sind. Als Heizflüssigkeit darf bei Anwendung dieser Vorrichtung keine concentrirte Schwefelsäure verwandt werden. *B.*

Bunsenbrenner mit Sparflamme[3]). — Im Brennerrohr befindet sich ein dünnes Röhrchen, das mit der Gaszuleitung in Verbindung steht und eine kleine Zündflamme speist. Dem Gaszuleitungsrohr gegenüber befindet sich eine Schraube, welche die Gaszuleitung verschliefst. Auswendig ist eine Scheibe angebracht als Handhabe, durch deren Drehung die Stärke der Flamme regulirt wird. Durch diese vereinfachte Construction stellt sich der Preis des Brenners bedeutend niedriger. Der Brenner wird von Wendt und Puschla in Berlin N. in den Handel gebracht. *B.*

---

[1]) Arch. ph. nat. [4] 6, 129—133. — [2]) J. pr. Chem. [2] 57, 547. — [3]) Chemikerzeit. 22, 1067.

Robert Meyer. Gas-Bunsenbrenner mit Schraubenhahnverschlufs[1]). — Die gaszuführende Düse des Brenners kann durch Drehung einer Hülse auf dem Brennerrohr, welche durch eine Schraube mit der Düse fest verbunden ist, auf einen Ventilkegel, der sich in einem gasführenden Metallstück von eigenthümlicher Form im Fufse des Brenners befindet, heruntergeschraubt werden, so dafs der Ventilkegel die Düse verschliefst und den Austritt des Gases verhindert oder regulirt. Die Vorrichtung kann an allen Brennerconstructionen angebracht werden. Dieselbe ist auch an dem Muencke'schen Gasbrenner zur Erzeugung hoher Temperaturen verwandt worden, der noch dadurch eine praktische Neuerung erfahren hat, dafs die Kappe aus zwei Theilen, dem unteren Metalltheil und der oberen Nickelhaube angefertigt wird, welch letztere sehr leicht ersetzt werden kann, da der Metalltheil intact bleibt. *B.*

Thos. Fletcher. Ein verbesserter tropfsicherer Bunsenbrenner[2]). — Wenn ein Bunsenbrenner für schmutzende Arbeiten benutzt wird, so macht sich dies am meisten im Innern der Brennerröhre bemerkbar, so dafs die Einströmungsöffnung des Gases sehr bald verstopft und sehr schwer zu reinigen ist. Man hat versucht, diesen Uebelstand zu beseitigen, indem man die Oeffnung sehr fein machte, hat ihn aber in der That dadurch vergröfsert, da die sehr feinen Oeffnungen schon durch den Staub in der Luft verstopft werden. Ebenso dient eine Ablenkung des Gasstromes von der geraden Richtung dazu, die Temperatur der Flamme zu erniedrigen. Am einfachsten hilft man sich dadurch, dafs man den Brenner etwas schräg stellt, dann fliefst das, was auf den Brenner fällt, an der Seite herunter und aus den Luftzufuhröffnungen heraus, ohne die Düse zu beeinträchtigen. *B.*

C. Pulfrich. Ein Natriumbrenner für Laboratoriumszwecke[3]). — Ein breiter und ziemlich starker Asbestdeckel wird über einem Bunsenbrenner derartig drehbar befestigt, dafs die Flamme in ein in demselben angebrachtes Loch von 1 cm Weite hineinpafst. Man häuft dann das Salz, am besten Natriumnitrat oder Bromnatrium, in reichlichen Mengen um das Loch herum auf. Die Leuchtkraft der Flamme hält auf diese Weise sehr lange an, da das Salz von allen Seiten in die Flamme hineingebracht wird und man der Flamme durch die Gestaltung der Oeffnung jede beliebige Form geben kann. Aufserdem hat die Vorrichtung den

[1]) Chemikerzeit. 22, 226. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 17, 116. — [3]) Apoth.-Zeitg. 43, 162—163; Chem. Centr. 69, I, 763.

Vortheil grofser Bequemlichkeit. C. Desaga bringt eine derartige Vorrichtung, die noch eine drehbare Einrichtung zur Befestigung für Platinösen hat, in den Handel. *B.*

Neuer Laboratoriumgasofen [1]). — Derselbe besteht aus einem rechteckigen Gehäuse aus Chamottesteinen, welches auf eine Bodenplatte aufgesetzt ist. Eine Längsseite dient als Thür und besteht aus zwei Steinen mit Griff, von denen jeder einzeln entfernt werden kann. Die eine der kürzeren Querseiten ist durchbohrt und enthält eine Düse aus demselben Material, durch welche die Flamme eines kräftigen Fletcherbrenners eintritt. An der gegenüber liegenden Querseite ist eine Oeffnung für einen Kamin vorhanden. Der Ofen dient als Probirofen und für andere Laboratoriumszwecke. Zum Erhitzen von Platintiegeln u. s. w. ist eine Muffel vorgesehen, die in den Ofen eingesetzt werden kann. *B.*

H. Jervis. Laboratoriumsnotizen. Asbestverbrennungsöfen [2]). — Verfasser bespricht die mannigfachen Verwendungen des Asbestes für Laboratoriumsapparate, da derselbe mit Wasser geknetet und in eine Form gebracht letztere auch nach dem Trocknen beibehält. Man kann so auch Platten von verschiedener Dicke herstellen, die sehr vieler Anwendungen fähig sind. Ebenso Stopfen, die nafs in einem Stahlmörser geprefst werden. Stoke ersetzte die Kacheln der Verbrennungsöfen durch entsprechend geformte Asbestdeckel, die viel weniger zerbrechlich und leichter zu ersetzen sind als erstere. Man mufs nur darauf achten, dafs Ecken und scharfe Kanten vermieden werden, da diese besonders leicht zerfallen. Man kann so leicht einen ganzen Ofen herstellen. Man durchbohrt eine Platte siebartig mit einem Korkbohrer, legt sie in Wasser, bis sie vollständig damit getränkt ist und giebt ihr mit Hülfe einer Flasche die gewünschte Form, die sie nach dem Trocknen beibehält. Eine sehr bequeme Form von Verbrennungsofen läfst sich auch aus einem Stahlblech herstellen, das gewölbt und durchlöchert ist. Als Träger dienen zwei Stäbe von der Form eines Y, die verschiebbar in einen Metallfufs eingesetzt sind und in dem spitzen Winkel die Rinne mit dem Verbrennungsrohr aufnehmen und von einem Deckel aus Asbest oder Stahlblech überwölbt sind. Auch Schornsteine für alle Arten von Brennern lassen sich mit Vortheil aus Asbest herstellen. *B.*

Hamilton P. Cady. Vorrichtung zur Erzeugung constanter Temperaturen [3]). — Um in Apparaten, die vermöge ihrer Form

---

[1]) Chem. News 78, 157. — [2]) Daselbst 77, 5—6. — [3]) J. physic. Chem. 2, 242—244.

nicht in ein Bad mit constanter Temperatur hinein gebracht werden können, letztere zu erzeugen, läfst Verfasser Wasser von constanter Temperatur um dieselben circuliren. Diese Circulation wird wie folgt erreicht. In einem auf die gewünschte Temperatur heizbaren Wasserbade ist ein vermittelst einer Raabe'schen Turbine drehbarer, 75 mm weiter Glastrichter aufrecht angebracht, so dafs der obere Rand desselben die Oberfläche des Wassers berührt. Durch zwei gleich weite Heber sind Wasserbad und Trichter mit einem Gefäfse verbunden, in welchem das Wasser circuliren soll. Ist die Turbine in Ruhe, so herrscht in dem Systeme Gleichgewicht und das Wasser steht in Trichter, Wasserbad und Circulationsgefäfs gleich hoch. Wird aber die Turbine in Gang gesetzt, so wird durch die Centrifugalkraft das Wasser in dem Trichter randwärts hinausgeschleudert, das Niveau sinkt und aus dem Circulationsgefäfse fliefst Wasser in den Trichter ab, während aus dem Wasserbade in demselben Mafse Wasser in das Circulationsgefäfs hinüberströmt. Es kann in dem Circulationsgefäfse so eine constante Temperatur erzielt werden, da der rotirende Trichter für einen Ausgleich der Temperatur in dem Wasserbade sorgt. Auch durch einen Kühler hindurch kann Wasser auf diese Weise in Circulation versetzt werden. Die Vorrichtung bietet auch noch den Vortheil, dafs man bei Messungen, die bei verschiedenen Temperaturen gemacht werden müssen, nicht für jede Temperatur eine constant siedende Flüssigkeit braucht, die Temperatur vom Druck unabhängig ist und nach Belieben mit demselben Apparate erzielt werden kann. Für Temperaturen über 100° müssen Flüssigkeiten mit höherem Siedepunkt, wie Paraffinöle u. s. w., genommen werden. *B.*

J. J. B. van Rijn. Apparat zur Erzeugung eines constant temperirten Warmwasserstromes [1]). — Derselbe besteht aus einem cylindrischen geschlossenen Reservoir, das in der Mitte einen conischen Hohlraum zur Heizung der inneren Wände des Gefäfses besitzt, welcher gleichzeitig als Schornstein der Heizflamme dient. Das Gefäfs ist dicht über dem Boden und auf dem Deckel mit je einem Stutzen versehen, durch die das Wasser vermittelst Schlauchverbindungen dem betreffenden Instrument zu- oder daraus abgeleitet wird. Aufserdem ist auf dem Deckel ein bis zum Boden des Reservoirs reichendes, mit Hahn versehenes Einfüllrohr angebracht. Der Trichter des Einfüllrohres ist so grofs, dafs beim Erwärmen keine Flüssigkeit aus demselben ausfliefsen, beim Ab-

---

[1]) Milch-Zeitg. 27, 678—679; Chem. Centr. 69, II, 1155—1156.

kühlen keine Luft in den Apparat gezogen werden kann und durch einen durchbohrten Deckel verschlossen ist. Die Leitungsröhren sind mit Hähnen versehen, mit Hülfe deren man die Luft aus dem Apparate vollständig entfernen kann. Aufserdem hat die Zuleitung noch einen Hahn mit Einstellung, durch welchen man die Temperatur im Instrument reguliren kann. Die Regulirung der Heizung geschieht durch einen am Reservoir angebrachten Thermoregulator. Der Apparat kann mit Wasser oder beliebig höher siedenden Flüssigkeiten beschickt werden; er ist patentirt und durch H. Geifsler Nachf. in Bonn zu beziehen. *B.*

Max Kaehler und Martini. Ueber einige neue Laboratoriumsapparate. Dampfüberhitzer nach Prof. Möhlau [1]). — Ein in einem Mantel liegendes horizontales, spiralförmig gewundenes Dampfleitungsrohr wird von innen durch eine grofse Anzahl blau brennender Stichflammen erhitzt, so dafs in wenigen Augenblicken die Temperatur desselben 330 bis 340° beträgt. Der Apparat ist mit einer Klammer versehen und kann an einem eisernen Stativ in jeder Höhe befestigt werden. *B.*

Arthur Wilson. Ein verbesserter Ueberhitzer für Laboratoriumszwecke [2]). — Verfasser findet die Erzeugung überhitzten Dampfes für Laboratoriumsdestillationen vermittelst Kupferschlangen, die durch einen Bunsenbrenner geheizt werden, unzweckmäfsig, da die Temperatur des Dampfes zu sehr schwankt, und verlegt die Heizschlangen in ein Paraffinbad, welches von aufsen geheizt wird. Die Temperatur wird dann durch einen kupfernen Rührer ausgeglichen. *B.*

Horace Jervis. Laboratoriumsnotizen. Beschleunigte Verdampfung [3]). — Wenn eine Lösung verdampft und deren Rückstand geglüht werden soll, so kann man die verdampfende Oberfläche dadurch vergröfsern, dafs man ein Stück zusammengeballtes aschefreies Papier in dieselbe bringt, so dafs der gröfste Theil desselben über die Flüssigkeit hinausragt, vorausgesetzt, dafs die Lösung durch das Papier keine chemische Veränderung erleidet. *B.*

F. P. Venable. Modificirtes Luftbad [4]). — Das Luftbad besteht aus einer Glasglocke mit drei Tubulaturen, von denen zwei auf der oberen Seite zur Aufnahme des Thermometers und zum Entweichen der Luft dient, das dritte nahe am Rande zur Zuführung von Luft oder einem anderen Gas. Die Glocke steht auf einem Sandbade oder einer Asbestscheibe und enthält einen Drei-

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1898, S. 1007. — [2]) Chem. News 77, 25. — [3]) Daselbst 78, 257. — [4]) Amer. Chem. Soc. J. 20, 271—273.

fufs zur Aufnahme von Tiegeln u. s. w. Vor einem kupfernen Luftbade hat es den Vorzug gröfserer Billigkeit und Reinlichkeit, da es von sauren Dämpfen nicht angegriffen wird. Man kann den Vorgang beim Trocknen stets beobachten und benöthigt weniger Reparaturen als bei denen von Eisen oder Kupfer. *B.*

S. Bošnjaković. Abdampftrichter[1]). — Verfasser empfiehlt, wenn man einen direct gefällten Niederschlag oder einen Abdampfrückstand durch Asbest oder durch Glaswolle zu filtriren hat, einen kugelförmigen Trichter, dessen Abflufsrohr erst weiter ist zur Aufnahme von Asbest oder Glaswolle, dann aber in einem gewöhnlichen Trichterrohr endigt. Die Oeffnung des Trichters befindet sich nicht dem Abflufs gerade gegenüber, sondern etwas schräg dazu, so dafs man den Trichter horizontal legen kann, ohne dafs etwas ausfliefst. Er kann dann als Abdampfschale benutzt werden. *B.*

Destillation. Extraction.

Gartenmeister. Neue Destillationsaufsätze[2]). — Um den Uebelstand, dafs bei schneller Destillation durch den schnell strömenden Dampf die an den Wänden der Destilliraufsätze condensirte Flüssigkeit mitgerissen wird, zu vermeiden, läfst Verfasser Dampf und condensirte Flüssigkeit besondere Wege gehen, indem der Dampf aus dem gewöhnlichen Kugelaufsatz durch eine seitliche Oeffnung der Ableitungsröhre austritt, während die condensirte Flüssigkeit beständig durch eine darunter befindliche capillare Oeffnung abtropft. Die Oeffnung mufs jedoch so bemessen sein, dafs der Dampfdruck die Capillarwirkung der Ausflufsspitze nicht zu überwinden vermag, so dafs letztere stets gefüllt bleibt. Durch Combination mehrerer derartiger Vorrichtungen zu einem Aufsatz wird ein wirksamer Dephlegmator für fractionirte Destillation erhalten. Die Aufsätze werden von E. Leybold's Nachfolger in Cöln in den Handel gebracht. *B.*

Cecil H. Cribb. Eine neue Kühlerform[3]). — Der Kühler besteht aus zwei concentrischen Glasröhren, von denen das innere unten geschlossen, das äufsere unten verjüngt in eine Röhre endigt. Beide Röhren sind an ihrem oberen Rande verschmolzen. Das äufsere Rohr trägt einen seitlichen Stutzen zur Zuleitung des zu condensirenden Dampfes. In das innere Rohr ragt bis auf den

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 37, 30—31. — [2]) Chemikerzeit. 22, 282. — [3]) Analyst 23, 119—122.

Boden desselben eine Röhre, welche das Kühlwasser zuführt, welch letzteres den inneren Raum füllend über den Rand der Röhren überfliefst und so den Raum zwischen beiden Röhren auch von aufsen kühlt. Am unteren Ende des äufseren Rohres ist ringsum ein Gefäfs mit Abflufs angebracht zur Aufnahme des abfliefsenden Wassers. Soll der Apparat als Rückflufskühler benutzt werden, so läfst man die Dämpfe von unten in den Raum zwischen den beiden Röhren eintreten. Der Apparat kann natürlich nur in verticaler Stellung benutzt werden. Um eine gleichmäfsige Benetzung der äufseren Fläche zu erzielen, umwickelt man dieselbe mit Filtrirpapier oder einem dünnen Tuch. Der den inneren Kühlwasserraum verschliefsende Kork enthält am Rande zahlreiche Einkerbungen, um dem Wasser ungehinderten Durchgang zu gestatten. Bei Metallkühlern wird der Kork durch eine Metallplatte ersetzt. Die Wirksamkeit dieser Art von Kühlern übertrifft, wie aus einer Tabelle ersichtlich, die anderen Glaskühler und Metallkühler bei Weitem; auch die Einfachheit in der Construction ist ein wesentlicher Vortheil. *B.*

C. G. Hopkins. Kühler für Extractionszwecke[1]). — Es soll vermieden werden, dafs condensirte Luftfeuchtigkeit an Kühlern herab und über den Extractionsapparat fliefst. Auf den Extractionsapparat ist ein Glasrohr aufgesetzt, welches nach unten verjüngt und schräg abgeschliffen ist. An dem oberen Ende dieses Rohres ist ein seitlicher Stutzen angesetzt. In dieses Glasrohr ist ein V-förmig gebogenes Rohr mit parallelen Schenkeln bis zur Verjüngung des ersteren eingeführt. Die Enden des V-Rohres sind nach aufsen umgebogen. Durch dieses läfst man das Kühlwasser hindurchfliefsen und an diesem findet die Condensation statt. Das äufsere Rohr wird auf diese Weise niemals so kalt, dafs sich Luftfeuchtigkeit an demselben condensiren könnte. Ein Zerbrechen dieses Kühlers ist, da derselbe keinem schroffen Temperaturwechsel unterworfen ist, ausgeschlossen. *B.*

V. Auger. Vacuumregulator für Destillationen unter vermindertem Druck[2]). — An Stelle der grofsen und umständlich zu regulirenden Apparate empfiehlt Verfasser einen von Berlemont construirten Apparat, der die Vacuumregulirung automatisch ausführt unter der Bedingung, dafs die Menge der abgesaugten Luft gröfser oder gleich ist der Menge Gases, die im Destillationsgefäfse erzeugt wird. Der Apparat besteht aus

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 20, 965—966. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 19, 731—733.

zwei Gefäfsen, die durch eine Kautschukmembran von einander getrennt sind. Das obere derselben steht durch einen Kautschukschlauch direct mit der Leitung in Verbindung und kann durch einen Hahn davon abgesperrt werden. Das andere, welches auch ein Manometer enthalten kann, ist ebenfalls mit der Vacuumleitung verbunden und hat einen seitlichen Tubus, in welchem die Luftzuführungsvorrichtung befestigt ist. Letztere besteht aus einem beiderseits offenen Nickelrohr, dessen inneres Ende zu einer horizontalen Spirale umgestaltet ist, welche an der Kautschukmembran anliegt. Das äufsere Ende des Nickelrohres ist durch ein kleines Gegengewicht beschwert und liegt auf einer mit Kautschuk überzogenen Trommel, welche das Ende verschliefst. Zeigt nun das Manometer einen 4 bis 6 mm höheren Druck als der gewünschte beträgt, so schliefst man den oben erwähnten Hahn und die Membran beginnt, während die Pumpe weiter arbeitet, sich aufzublasen, wodurch die Nickelspirale von derselben abgestofsen wird. Dadurch wird das andere Ende gehoben und der Luft Zutritt verschafft. Diese erhöht den Druck im Apparat. Die Membran nimmt ihre ursprüngliche Lage wieder ein und damit auch das Nickelrohr, welches wieder verschlossen wird. Bei der geringsten Druckdifferenz in den beiden Gefäfsen tritt die Membran wieder in Thätigkeit und so regulirt sich der Druck automatisch. Bei Drucken zwischen 200 und 15 mm ist der Apparat mit Erfolg versucht worden. *B.*

Albert Moye. Luftdruckregulator für Destillation unter vermindertem Druck im Laboratorium[1]). — Um in Vacuumdestillationsapparaten constanten Druck zu haben, bedient sich Verfasser der folgenden Einrichtung. In eine Glasröhre, die in der Mitte einen seitlichen Stutzen hat, ist vermittelst eines Kautschukstopfens ein engeres Röhrchen eingesetzt, das vor seinem unteren Ende eine Einschnürung hat. Die Einschnürung ist durch einen dehnbaren Gummifaden so verschlossen, dafs durch Streckung des Fadens etwas Luft durch die verjüngte Stelle eintreten kann. Das obere Ende des Fadens ist an einem über die obere Oeffnung des Röhrchens gewölbten Bügel befestigt. Die oben erwähnte Glasröhre ist am unteren Ende ebenfalls durch einen Gummistopfen verschlossen, durch dessen Bohrung ein Messingrohr geführt ist, welches luftdicht verschlossen ist und im Innern eine feststehende Schraube enthält, mit Hülfe deren man eine ebenso lange Mutter bewegen kann. Die Mutter hat an ihrem oberen Ende einen Stift, der sich in zwei Schlitzen des Messingrohres

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1898, S. 3—4.

bewegt. An dem Stifte ist das untere Ende des Gummifadens befestigt. Man kann nun durch Drehung der Schraube den Gummifaden beliebig spannen und so viel Luft durch die Verjüngung einströmen lassen, dafs das Vacuum constant bleibt. Der Anschlufs an den Vacuumapparat geschieht vermittelst eines Helmes, der mit einem Kautschukstopfen auf dem oberen Ende des Röhrchens befestigt ist. Der Regulator wird zweckmäfsig unter dem Manometer befestigt. C. Desaga in Heidelberg hat die Ausführung des Apparates übernommen. *B.*

Rudolf L. Steinlen. Ueber einen leicht herzustellenden Vacuumfractionirapparat[1]). — An dem ausgezogenen Halse eines Drechsler'schen Spritz- oder Siedekolbens wird ein Hahn mit weiter Bohrung angeschmolzen, dessen unteres Ende stumpfwinklig umgebogen ist und durch den den oberen Tubulus einer Exsiccatorglocke verschliefsenden Gummistopfen hindurchgeht. Durch den eingeschliffenen Stöpsel des oben erwähnten Kolbenhalses ist ein Rohr hindurchgeführt, das aufsen nach Art eines Vorstofses erweitert ist und zur Aufnahme des Kühlerendes dient. An dem Stöpsel ist noch ein seitliches Rohr mit Dreiweghahn angesetzt, welches zur Verbindung mit der Saugpumpe dient. Die destillirte Flüssigkeit wird in Probir- oder Bechergläsern aufgefangen, welche unter der Glasglocke stehen. Durch Drehen des ausgezogenen Flaschenhalses können die einzelnen Gläser unter der Glocke, die ebenfalls durch einen Stutzen mit der Saugpumpe verbunden ist, gefüllt werden. Durch geeignete Stellung der Hähne kann nun der Siedekolben behufs Neufüllung mit Luft von Atmosphärendruck gefüllt werden, ohne dafs das Vacuum in den übrigen Theilen des Apparates unterbrochen zu werden braucht und umgekehrt. Soll auch das Füllen des Siedekolbens unter vermindertem Druck erfolgen, so benutzt Verfasser einen Kolben mit einem oben seitlich angebrachten Stutzen, durch welchen ein Capillarrohr luftdicht eingeführt ist, das nach aufsen erweitert, das Ausflufsrohr eines Hahntrichters aufnimmt. Wird der Hahn des gefüllten Trichters geöffnet, so drückt die äufsere Luft die Flüssigkeit durch die Capillare in den evacuirten Kolben. Die äufsere Erweiterung der Capillaren hat noch ein seitliches Ansatzrohr, das mit Kautschukschlauch und Quetschhahn verschlossen ist, so dafs man nach Schliefsen des Trichterhahnes einen langsamen Luftstrom zur Erleichterung der Destillation in den Apparat eintreten lassen kann. *B.*

---

[1]) Chemikerzeit. 22, 157—158.

Lutze und Heimann. Extractionsapparat. [D. R.-P. Nr. 97100[1]).] — Der Extractionsapparat soll die Wiedergewinnung der im Extractionsgut zurückbleibenden Löseflüssigkeit ermöglichen, ohne dafs jenes mit Heizdampf in directe Berührung kommt. Er besteht zu dem Zwecke in einem drehbaren, von aufsen beheizbaren Cylinder, in dem sich das Extractionsgut auf einem Siebboden gelagert befindet. Nach erfolgter Extraction wird der Cylinder in Drehung versetzt und dabei von aufsen geheizt, so dafs die zurückgehaltene Löseflüssigkeit abdestilliren kann. *Op.*

George George. Chemische Praxis. Eine neue Flasche[2]). — Bei der Behandlung von am Rückflufskühler kochenden organischen Substanzen mit Gasen benutzt der Verfasser Kolben, welche die Gaseinleitungsröhre nicht im Korken enthalten, welcher den Kolben verschliefst und gleichzeitig den Kühler trägt, sondern bei welchen dieselbe seitlich in den Hals des Kolbens eingeschmolzen ist. Der Hals braucht bei diesen Kolben dann auch nicht aufsergewöhnlich weit zu sein. *B.*

Hans Malfatti. Ein Apparat zur Extraction gröfserer Flüssigkeitsmengen mit Aether[3]). — Um gröfsere Flüssigkeitsmengen, für die die meisten Apparate nicht geeignet sind, zu extrahiren, hat Verfasser einen Apparat construirt, der aus einem Kochkolben besteht, in welchem der Aether zum Sieden erhitzt wird. Die Aetherdämpfe verlassen den Kolben durch eine Röhre, welche in ein kleines cylindrisches Gefäfs führt, in welchem die Dämpfe durch eine Kühlschlange condensirt werden. Dieses Gefäfs ist auf das ca. 1 m lange Extractionsgefäfs aufgesetzt, welches unten zu einer Kugel erweitert und zu einem Ansatzstück für einen Gummischlauch ausgezogen ist. Der Aether fliefst nun durch eine lange Röhre aus dem Condensationsgefäfse bis nahe an das untere Ende des Extractionsgefäfses, erfüllt dasselbe und steigt in demselben aufwärts, während die zu extrahirende Flüssigkeit langsam und gleichmäfsig durch ein am oberen Ende der Extractionsröhre seitlich angeschmolzenes Röhrchen dem Aetherstrome entgegenfliefst. An das obere Ende der Extractionsröhre ist noch ein seitliches Röhrchen angesetzt, durch welches der Aether in den Kochkolben zurückfliefst. Um die Berührung zwischen Extractionsgut und -mittel recht innig zu machen, werden die Flüssigkeiten gezwungen, in Spiralströmen einander entgegen

---

[1]) Patentbl. 19, 376. — [2]) Chem. News 78, 259. — [3]) Zeitschr. anal. Chem. 37, 374—377.

zu fliefsen, was dadurch erreicht wird, dafs um die Zuflufsröhre des Aethers eine Spirale aus fettfreier Wolle oder aus Glasfäden herumgelegt wird, die oben und unten durch einen Platindraht festgebunden wird. Die extrahirte Flüssigkeit sammelt sich im unteren Theile der Extractionsröhre an und fliefst, wenn sie eine gewisse Höhe erreicht hat, durch den Gummischlauch in ein Reservoir ab. Bevor der Apparat in Gang gesetzt wird, mufs etwas von der zu extrahirenden Substanz oder einfacher Wasser als Sperrflüssigkeit in den unteren Theil des Extractionsapparates gebracht werden, damit kein Aether in das Reservoir gelangt. Bei starkem Sieden des Aethers kommt es vor, dafs die Aetherdämpfe auch durch das Zuflufsrohr des Kochkolbens entweichen; man kann dies dadurch verhindern, dafs man das Zuflufsrohr etwas länger und enger wählt als das Ableitungsrohr, auch wohl etwas Watte lose in das Zuflufsrohr einführt. Ist der Apparat einmal im Gange, so kann er lange ohne Beaufsichtigung gelassen werden, es mufs nur von Zeit zu Zeit etwas Aether, der im Extractionsgut gelöst bleibt und dadurch verloren geht, ergänzt werden. Emulsionen treten bei dieser Art der Extraction nie auf. *B.*

Sigismund Robertson. Ueber eine neue Vorrichtung für analytische Bestimmungen im Soxhlet'schen Extractionsapparat [1]). — An Stelle der Papierhülsen wird ein Fläschchen mit durchlöchertem Boden genommen, von der Länge, dafs das obere Ende etwas höher ist, als das Abflufsansatzrohr des Extractionsapparates. Etwas über dem durchlöcherten Boden ist eine Einschleifung angebracht, in welcher eine kleine Papierhülse mit einem Platindraht festgehalten wird. Das Gläschen kann oben und unten durch Klappen verschlossen werden, die nur dann gut schliefsen, wenn die Papierhülse angebracht ist. Vor der Extraction wird Gläschen mit Papierhülle, Substanz und Glaskuppen in trockenem Zustande gewogen, nach der Extraction wieder getrocknet und gewogen; die Differenz ist die extrahirte Substanz. *B.*

Louise. Neuer Apparat für die Bestimmung des Fettes [2]). — Der Apparat unterscheidet sich vom Soxhlet'schen nur dadurch, dafs in der Mitte des Heberrohres ein Hahn angebracht ist, der nach Beendigung der Extraction in dem Augenblicke geschlossen wird, in welchem sich die gröfste Menge Aether im eigentlichen Extractionsraume befindet, so dafs in dem das Fett enthaltenden Kölbchen nur wenig Aether zu verdampfen bleibt. *B.*

---

[1]) Apoth.-Zeitg. 12, 751; Chem. Centr. 69, I, 154. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1898, S. 160.

H. Weller. Ueber eine Verbesserung am Soxhlet'schen Extractionsapparate[1]). — Die von Louise beschriebene Verbesserung am Soxhlet'schen Extractionsapparate, bestehend in der Anbringung eines Hahnes in der Mitte des Heberrohres, ist vom Verfasser im Jahre 1890 schon angegeben und von Ehrhardt und Metzger in Darmstadt, in dessen Preisverzeichnisse vom Jahre 1890 sie auch enthalten ist, ausgeführt worden. *B.*

Rudolf Jahoda. Ueber einen neuen Apparat zum Extrahiren von Flüssigkeiten mit Chloroform[2]). — Für die Extraction specifisch schwerer Flüssigkeiten verwendet Verfasser einen cylindrischen Extractionsapparat, der an seinem unteren Ende ein capillares Heberrohr von der halben Höhe des Apparates hat, hier ganz kurz umgebogen ist und direct in der darüber angelegten Zuführungsröhre der Chloroformdämpfe endigt. Das Zuführungsrohr wird direct auf den Siedekolben aufgesetzt. Man bringt zunächst etwas Chloroform in den Apparat, bis dasselbe in das Kochkölbchen abfliefst, dann auf das Chloroform die zu extrahirende Substanz, bis die Flüssigkeit im Apparate ungefähr so hoch steht, wie das obere Ende des capillaren Heberrohrs; dann setzt man den Kühler auf und bringt das Chloroform zum Sieden. Das im Kühler condensirte Chloroform fällt aus dem Kühler durch die zu extrahirende Flüssigkeit, sättigt sich hier und sammelt sich unten an, von wo es durch das enge Ueberlaufsrohr in das Kölbchen zurückgelangt. Das Rohr ist ziemlich eng, damit das Chloroform durch Capillarattraction hochgehoben wird, wodurch der wässerigen Schicht mehr Raum geboten wird. Verfasser benutzt den Apparat hauptsächlich zur Untersuchung von Salipyrin. *B.*

Filtriren. Rühren.

H. Faber. Praktisches Filtrirgestell[3]). — Um eine gröfsere Anzahl von Filtrationen auf einem kleinen Raume ausführen zu können, hat Verfasser an einer Röhrenaxe in mäfsiger Entfernung über einander zwei kreisrunde Scheiben von ungleichem Durchmesser, die gleichzeitig um eine Axe drehbar sind, angebracht, von denen die obere kleinere durchlöcherte Scheibe als Träger der Trichter dient, während die untere gröfsere den Träger für die Bechergläser bildet. Es können so sechs bis acht Trichter auf einem kleinen

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1898, S. 580. — [2]) Zeitschr. österr. Apoth.-Ver. 51, 889; Chem. Centr. 69, I, 365. — [3]) Chemikerzeit. 22, 39—40.

Raum aufgestellt werden. Zur Vermehrung der Stabilität ist die Vorrichtung mit einem breiten Fufs versehen und die Entfernung der unteren Scheibe von der Tischplatte möglichst gering. Die Entfernung der beiden Scheiben von einander kann dadurch verändert werden, dafs man die obere Scheibe nicht festlegt, sondern über einer Verjüngung der Röhre verschiebbar macht und durch eine beliebige Anzahl untergelegter Ringe, die dem äufseren Durchmesser der Röhre entsprechen, den Abstand der beiden Scheiben regulirt. Die obere Scheibe wird dann durch einen kleinen Keil festgestellt. *B.*

Max Vogtherr. Neue Laboratoriumsapparate: Abfülltrichter [1]). — Derselbe besteht aus einem kugelförmigen Gefäfs mit aufgesetztem Trichter, das unten in einer Röhre endet, die mit Glashahn versehen ist. An die Kugel ist ein Glasrohr seitlich angesetzt zur Verbindung mit der Atmosphäre oder mit einer Luftpumpe. Der Trichter kann durch einen Glasdeckel verschlossen werden. Der Abfülltrichter dient zur Filtration bei Luftabschlufs. Der Apparat wird von A. Fiebig und Dr. Max Vogtherr, Berlin NW., angefertigt. *B.*

Dampfdruck-Filtrirapparat [2]). — Derselbe besteht aus einem Dampfkessel mit Fülltubus, Sicherheitsventil für $1^1/_2$ Atmosphäre und Dampfableitung. An letztere ist eine Dampfstrahlpumpe angeschlossen, mit welcher die Saugflasche verbunden wird. Der Apparat steht auf einem Dreifufs und wird in beliebiger Gröfse mit Gas- oder Spiritusheizung versehen. Es mufs stets so viel Dampf entwickelt werden, dafs sich der Druck im Apparat nicht vermindert. Der Vertrieb ist der Firma Wendt und Puschla, Berlin N., übertragen. *B.*

R. Walther. Ein neuer Absaugkolben [3]). — Derselbe unterscheidet sich von den gebräuchlichen dadurch, dafs der Hals des Kolbens trichterartig erweitert ist. Auf diesen so erweiterten Kolbenhals, dessen Durchmesser bei allen Kolben derselbe ist, wird der eigentliche Trichter aufgelegt. Der luftdichte Abschlufs zwischen beiden wird durch einen herumgelegten, mit Luft gefüllten Gummiring erzielt. Die Dichtung hat für alle Trichterkolben dieselbe Gröfse, und es kann jeder Trichter für jeden Kolben benutzt werden. Der neue Kolben zeichnet sich aus durch Bequemlichkeit und Handlichkeit, da bezüglich des Kolbens und der Stopfen jede Wahl fortfällt, die Schwierigkeit des Heraushebens des Trichters aus dem Kolben

---

[1]) Pharm. Zeitg. 42, 768—769; Chem. Centr. 69, I, 1. — [2]) Chemikerzeit. 22, 777. — [3]) J. pr. Chem. [2] 57, 544—545.

und das Abdrehen des Stopfens vom Trichterhals fällt fort. Der Kolben ist geräumig und hat einen flachen Boden, wodurch der Inhalt und die Stabilität des Kolbens gewinnt. Die Kolben werden von Rich. Diez in Sonneberg in den Handel gebracht. *B.*

Neuer Filtrirapparat mit Zweiweghahn und daran sitzenden, nach zwei Seiten auslaufenden Schenkeln [1]). — Um die in verschiedenen Stadien ablaufenden Filtrirflüssigkeiten gesondert aufzufangen, wird ein Apparat empfohlen, der im Wesentlichen aus einem oben mit einer Oeffnung versehenen kugelförmigen Gefäfs besteht, an welches unten ein Zweiweghahn mit zwei nach verschiedenen Seiten auslaufenden Schenkeln angeschmolzen ist. Die beiden Schenkel sind in zwei Sammelgefäfse eingesetzt, welche mit einer Saugvorrichtung verbunden werden können und am Boden einen Hahn zum Ablassen des Filtrates besitzen. Auf das kugelförmige Gefäfs kann dann ein Trichter aufgesetzt werden. Der Apparat wird in allen Gröfsen von der Glasinstrumentenfabrik Robert Schreiber in Frauenwald in Thüringen angefertigt. *B.*

Ernst Funck. Ein neues Schnellfilter [2]). — Der Apparat besteht aus einem doppelwandigen Metalltrichter nach Art der Heifswassertrichter, welcher durch einen Helm luftdicht abgeschlossen werden kann. Der Helm trägt ein Rohr mit Klemme, um den Druck im Inneren zu reguliren, aufserdem einen Stutzen zum Nachfüllen von zu filtrirender Flüssigkeit. Der doppelwandige Trichter wird mit Glycerin oder Paraffin als Heizflüssigkeit beschickt, welche durch einen umgelegten ringförmigen Brenner geheizt werden. In dem Metalltrichter sitzt noch ein kleiner durchlochter Trichter zum Schutze für das Papierfilter. An dem Trichterrohr ist ein kleiner verschiebbarer Schirm angebracht, der auf dem Rand der Flasche, in welche hineinfiltrirt wird, aufliegt und so das Filtrat vor Staub u. s. w. schützt. Der Apparat soll zur schnellen Darstellung bacteriologischer Nährböden dienen. *B.*

H. Bremer. Scheidetrichter für Erwärmung [3]). — Von zwei graduirten, in einander geschliffenen starkwandigen Reagensgläsern ist eins ausgezogen und mit einem Hahnrohr versehen, das andere hat die gewöhnliche Reagensglasform. Der Apparat soll zur Ausführung der Prüfung von Butter und Margarine auf einen Sesamölgehalt dienen. Dazu bringt man Fett und Säure in das gewöhnliche graduirte Reagensglas, setzt das mit dem Hahn versehene

---

[1]) Chemikerzeit. 22, 39. — [2]) Centralbl. f. Bacter.- u. Parasitenk. 4, II, 200; Chem. Centr. 69, I, 969. — [3]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genufsm. 1, 316—320.

Glas auf und erwärmt die Mischung im unteren Glase. Nachdem der Hahn geschlossen ist, kehrt man um und läfst die Flüssigkeit sich in dem mit Hahn versehenen Glase sammeln, aus dem sie dann abgelassen werden kann. Ein anderer Scheidetrichter hat die Form eines seitlich zur Längsaxe verschobenen kugeligen Scheidetrichters. Diese Trichter von der Form einer geschlossenen Schale können mit der starkbauchigen Seite in ein Wasserbad eingehängt werden, so dafs bei geöffnetem Hahn gleich der gröfste Theil des Lösungsmittels daraus abdestillirt werden kann. *Smdt.*

Horace Jervis. Laboratoriumsnotizen: Massefilter [1]). — Verfasser beschreibt die Vorzüge dieser Filter, welche darin bestehen, dafs sie jede beliebige Zusammensetzung haben können, mit einer gegebenen Menge Waschwasser einen gröfseren Effect erzielen als andere Filter, und bei ihnen keine Gefahr vorhanden ist, dafs der Niederschlag über die Enden des Papiers hinweg kriecht. Der einzige Nachtheil ist, dafs die Niederschläge nicht vom Papier getrennt werden können. Auch ist ein Zerstäuben des Niederschlages, da er theilweise in das Filter hineingesaugt wird, im trocknen Zustande ausgeschlossen. Um eine Berührung des Niederschlages mit der Tiegelwand zu verhindern, legt man das Filter mit dem Niederschlag auf ein Stück aschefreies Papier. *B.*

Henry von Winkler. Ein neues Hilfsmittel zum Filtriren kleiner Flüssigkeitsmengen [2]). — Dasselbe besteht aus einer kreisrunden Platte aus Hartgummi oder Glas, die in der Mitte einen kurzen Rohraufsatz trägt. Die letzterem abgewandte Fläche besitzt einen elastischen Rand oder bei Glasapparaten einen völlig ebenen Schliff. Man prefst diesen Deckel mit der Hand auf den Trichter und treibt durch Blasen durch den Rohraufsatz die zu filtrirende Flüssigkeit durch das im Trichter befindliche und gut angelegte Filter. Verfasser konnte so Benzol, Anilin, Aceton u. s. w. 40 mal rascher, und wässerige oder alkoholische Lösungen 17 mal rascher filtriren als ohne Anwendung dieser Vorrichtung, wobei ein Reifsen der Filterspitze durch zu starkes Blasen nie eintrat. Der Trichterdeckel ist gesetzlich geschützt und durch C. Desaga in Heidelberg zu beziehen. *B.*

Ernst Murmann. Ein neuer Tiegel, der Rohrtiegel [3]). — Derselbe besteht aus einem Tiegel mit Siebboden und darunter angesetzter gerader oder gebogener Röhre. Sein Zweck ist Niederschläge abfiltriren und nach dem Trocknen dieselben in einem

[1]) Chem. News 78, 257. — [2]) Chemikerzeit. 22, 1066. — [3]) Monatsh. Chem. 19, 403; Wien. Akad. Ber. 107, 436.

beliebigen durch das Rohr zugeleiteten Gase erhitzen zu können, ohne dafs die Luft Zutritt hat. Es wird zwischen dem Siebboden und der Siebplatte eine Filtrirschicht aus Asbest wie beim Goochtiegel hergestellt und das Rohr in eine Saugflasche eingeführt. Der Tiegel kann durch Lenoir und Förster in Wien bezogen werden. *B.*

A. Geske. Ein neues Asbestfilterrohr [1]. — Die Uebelstände bei den bekannten Asbestfilterröhren, dafs sie ziemlich viel Asbest brauchen und das Stopfen unsicher ist, hat Verfasser dadurch beseitigt, dafs er aus einer Verbrennungsröhre ein conisches Rohr hergestellt hat, das sich an der Spitze sehr stark verengt. In diesen Winkel ist ein nach unten gestieltes Kügelchen gebracht mit zwei seitlichen engen Löchern. Zum Gebrauch wird auf die Kugel etwas wolliger Asbest gelegt und festgedrückt und auf diesem aufgeschlemmter feinfaseriger Asbest festgesaugt. Nach mehrmaligem Hindurchsaugen von heifsem Wasser und scharfem Trocknen ist das Rohr gebrauchsfähig. *B.*

M. Siegfried. Ein Dialysirapparat [2]. — Derselbe besteht aus drei Glasgefäfsen, von denen die beiden äufseren die Form eines gröfseren Handexsiccators haben, das mittlere ringförmig ist. Diese Gefäfse haben abgeschliffene Ränder, so dafs zwischen denselben zwei Scheiben Pergamentpapier mittelst Gummiringe und federnder Klemmen wasserdicht abgedichtet werden können. Die Längsaxe des Apparates ist horizontal, die Lage der Pergamentscheiben eine verticale. Durch letztere wird also der mittlere Ring, der zur Aufnahme der zu dialysirenden Flüssigkeit dient, nach beiden Seiten hin abgeschlossen. Die beiden äufseren Gefäfse tragen je einen oberen und einen seitlichen Tubus, welch letztere durch rechtwinklig umgebogene Glasröhren und Kautschukschlauch mit einander communiciren. Das mittlere Gefäfs besitzt eine obere weitere Oeffnung zur Einführung eines Rührers, der durch eine Turbine angetrieben wird. Das Abwasser der Turbine durchfliefst die beiden äufseren Gefäfse. Als besondere Vortheile des Apparates werden angegeben, dafs Undichtigkeiten ausgeschlossen sind, die zu dialysirende Flüssigkeit beständig beobachtet werden kann, und durch das Rühren Diffusionen innerhalb der Flüssigkeit vermieden werden. Der Apparat ist bei Franz Hugershoff in Leipzig in drei Gröfsen zu beziehen. *B.*

Theodor Posner. Schütteltrichter mit Reserveraum für mehrfache Ausschüttelungen einer Flüssigkeitsmenge [3]. — Derselbe

---

[1]) Chemikerzeit. 22, 21. — [2]) Ber. 31, 1825—1826. — [3]) Chemikerzeit. 22, 868.

besteht aus einer Combination zweier über einander angebrachter Schütteltrichter, die durch einen Zweiweghahn von einander getrennt sind. Eine Bohrung des Hahns ist gerade und vermittelt die Verbindung des oberen Schütteltrichters mit dem unteren, die andere ist im rechten Winkel umgebogen und setzt den unteren Schütteltrichter mit der äufseren Luft in Verbindung. Zwischen dem unteren Trichter und dem Ablaufrohr ist dann der gewöhnliche Glashahn angebracht. Man schüttelt im oberen Trichter aus, läfst die Flüssigkeit in den unteren ablaufen, entfernt aus dem oberen Trichter den Auszug, giebt neues Extractionsmittel nach und extrahirt von neuem im oberen Trichter. Der Apparat soll das häufige Umfüllen und die damit verbundenen Verluste der zu extrahirenden Flüssigkeit vermeiden. Der Apparat wird von Kaehler und Martini in Berlin in den Handel gebracht. *B.*

W. Karsten. Ein neuer heizbarer Schüttelapparat [1]). — Der Apparat besteht aus einem einfach- oder doppelwandigen Metallbehälter, der in Zapfen drehbar gelagert ist. Durch eine Gabelstange ist derselbe excentrisch an einer Scheibe befestigt, die ihren Antrieb durch eine Turbine erhält. Die Bewegung kann durch Verstellung der Excenterscheibe gegen den Behälter und des Excenters auf der Scheibe regulirt werden. Der Behälter enthält eine Vorrichtung zur Befestigung von Flaschen und kann mit Kühlmittel oder Heizflüssigkeit gefüllt werden. Das Erwärmen geschieht durch einen untergestellten Brenner. Vor dem heizbaren Fischer'schen Schüttelapparat hat der neue Apparat den Vorzug gröfserer Billigkeit und geringeren Kraftverbrauchs. Dr. Peters und Dr. Rost, Berlin N., bringen den Apparat in den Handel. *B.*

Max Kaehler und Martini. Ueber einige neue Laboratoriumsapparate: Heizbarer Schüttelapparat für Schiefsröhren, Flaschen u. s. w. [2]). — Ein gewöhnlicher Laboratoriumsschiefsofen ist auf einem starken Brett montirt, das in einem Rahmen liegt, dessen seitliche Axen in eisernen Böcken lagern. Unter dem Tische befindet sich ein Krummzapfen, der mit dem Brett verbunden ist. Mittelst eines Schnurlaufes wird durch eine Turbine oder einen Heifsluftmotor der Krummzapfen in Drehung und damit der Ofen in eine schaukelnde Bewegung versetzt. Der Apparat kann natürlich auch zum Schütteln von Flaschen u. s. w. dienen. *B.*

Johann Walter. Rühreinrichtung [3]). — Um bei Rührvorrichtungen, für welche nur eine geringe Kraft zur Verfügung steht,

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1898, S. 775—776. — [2]) Daselbst, S. 1006—1007. — [3]) Chemikerzeit. 22, 423—424.

einen Kraftverlust, der sich durch langsames Laufen des Rührers bemerkbar macht, zu vermeiden, wird die Raabe'sche Turbine mit horizontaler Axe eingespannt und über das Schnurlaufrädchen ein Stückchen Gummischlauch gezogen. Auf ihm sitzt die Unterseite des Schnurlaufes vom Rührer, so dafs derselbe durch Friction in Bewegung gesetzt wird, wobei auf genaue Einstellung des Gummiringes und des Rädchens vom Rührer zu achten ist. Will man bei Rückflufskühlung rühren, so kann man ein Entweichen der Dämpfe aus der Führungshülse des Rührers dadurch vermeiden, dafs am Ende des Rückflufskühlers schwach gesaugt wird, wodurch ein schwacher Luftstrom durch die Führungshülse des Rührers eintritt und die Dämpfe zurückführt. Als Rührer, der sich besonders bei einer schwachen Antriebskraft gut bewährt hat, empfiehlt Verfasser ein Stück einer hohlen hochgängigen Glasspirale, die an einer Glasröhre als Axe befestigt ist. Beim Gang der Spirale gegen die Flüssigkeit wird je nach der Biegung der Spirale Flüssigkeit von unten in die Spirale hineingetrieben und aus dem oberen Ende ausgetrieben oder umgekehrt, wodurch ein gutes Mischen der Flüssigkeit erzielt wird. Communicirt die hohle Axe mit der Spirale, so wird durch erstere Luft in die Flüssigkeit hineingesaugt. Auch kann man in das obere Ende der Rühreraxe einen Trichter einführen und durch diesen eine Flüssigkeit einfliefsen lassen. Der Rührer ist als Gebrauchsmuster eingetragen und wird von Meyer, Petri und Holland in Ilmenau in den Handel gebracht. *B.*

G. Freyfs. Rührvorrichtung mit Laboratoriumsturbine für geschlossene Gefäfse [1]. — Die Axe des Rührers ist mit einer Hülse umgeben, die fest in den Stopfen des betreffenden Rührgefäfses eingesetzt ist, andererseits aber mit einem concentrischen Cylinder umgeben ist, der unten an diese Hülse angeschmolzen ist. An der Axe des Rührers ist oberhalb der Hülse mit Hülfe eines Stopfens ein Röhrchen angebracht, das in den Cylinder um der Hülse hineinpafst und darin mit der Axe des Rührers gedreht werden kann. In den Cylinder wird Quecksilber als Sperrflüssigkeit hineingegeben. In dieser Sperrflüssigkeit dreht sich dann das an der Axe des Rührers befestigte Röhrchen. Der Apparat ist gesetzlich geschützt und wird von F. Hellige u. Co. in Freiburg und Basel angefertigt. *B.*

A. N. Hilaroff. Rührvorrichtung unter Rückflufs [2]. — Um schwer mischbare Flüssigkeiten erhitzen zu können unter gleich-

[1] Chemikerzeit. 22, 806. — [2] Daselbst, S. 504—505.

zeitigem Rühren, empfiehlt Verfasser einen kurzen Liebig'schen Kühler mit weiter Kühlröhre, in welcher der etwas längere Stab eines beliebigen Rührers läuft. *B.*

Hermann Schultze. Rotationsapparat zur vielseitigen Benutzung der Raabe'schen Turbine oder anderer Motoren im Laboratorium [1]). — Die bei den üblichen Rührern durch sehr mangelhafte mechanische Construction verursachten Uebelstände sucht Verfasser dadurch zu vermeiden, dafs er am oberen Ende einer starken eisernen Axe eine dreitheilige Holzscheibe als Schwungrad und zur Regulirung der Geschwindigkeit anbringt. Die Axe ist gelagert in einer starken Messingröhre, die sich sehr leicht und fest einspannen läfst, und trägt am unteren Ende eingeschraubt ein Centrirfutter aus Hartgummi, in welches sich der Rührer an einem Glasstab von geeigneter Dicke leicht ein- und ausspannen läfst. Als Vortheile des Apparates werden genannt der ruhige und geräuschlose Gang und besonders die leichte Auswechselbarkeit des Rührers. Die horizontale Anordnung der Axe ermöglicht einen Glasstab zu drehen, der eine Spule trägt, wie sie zum Probeausfärben von Wolle dient. Schraubt man das Centrirfutter ab, so kann durch eine Schraube eine Klammer an der Axe befestigt werden zum Einspannen von Röhren u. s. w., deren Inhalt gut gemischt werden soll. Der Apparat kann von C. Gerhardt, Marquart's Lager chemischer Utensilien in Bonn, bezogen werden. *B.*

R. A. Grofse. Glasgefäfse mit Asbestbekleidung [2]). — Um das Zerspringen von Glasgefäfsen bei plötzlichem Erhitzen und Abkühlen zu verhindern und mechanische Einflüsse zu schwächen, hat Verfasser Kolben und Röhren mit einer Schicht Asbest überzogen, so dafs darin auf freier Flamme erhitzt werden kann. Als besonders vortheilhaft werden mit Asbest überzogene Glasröhren empfohlen, welche Porcellanröhren ersetzen können und bei der Entnahme von Gasproben aus Rauchgascanälen und Röstöfen sowie zum Schutze von Thermometern gute Dienste zu leisten vermögen. *B.*

Jos. Loczka. Eine kleine Spritzflasche [3]). — Dieselbe ist aus einem Probirröhrchen nach Muster der bekannten Tropfgläser in der Weise hergestellt, dafs das Röhrchen an dem offenen Ende ausgezogen und rechtwinklig umgebogen ist und in einer Spitze endigt, die nicht weiter ist als die Spitze einer gewöhnlichen

---

[1]) Chemikerzeit. 22, 21—22. — [2]) Chem. Centr. 69, I, 1050. — [3]) Zeitschr. anal. Chem. 37, 28—30.

Spritzflasche. Aufserdem ist an der Stelle, an welcher die Verjüngung beginnt, ein seitliches Röhrchen angesetzt, das ebenfalls in einer Spitze endigt. Beide Spitzen haben Schliffe, so dafs durch eine kleine passende Kappe die Oeffnungen verschlossen werden können. Das Füllen geschieht durch Ansaugen. Neigt man das Gläschen, so tritt die Flüssigkeit tropfenweise aus der ersteren Spitze, bläst man durch das seitliche Röhrchen, so kann auch ein Strahl aus der Spitze austreten. Um die Menge der verbrauchten Flüssigkeit festzustellen, braucht man das Röhrchen nur in Cubikcentimeter einzutheilen. Das Gefäfs wird von Dr. Karl Kiss, Budapest, angefertigt. *B.*

Horace Jervis. Laboratoriumsnotizen: Eine neue Klammer [1]). — Zum Aufhängen von Flaschen mit beim Kochen stofsenden Niederschlägen dienen Hölzer, die um den Hals der Flasche gelegt und zusammengebunden und dann aufgehangen werden. Für leichtere Flaschen genügt ein Gummiring, der über den Hals der Flasche gezogen und aufgehangen wird. Um die zerstörende Wirkung von Dampf oder Gasen von der Aufhängevorrichtung fern zu halten, wird dieselbe mit Wachs oder ähnlichem überzogen. *B.*

C. Beucker. Sicherheitsausgufs mit Gummiverschlufs für Flaschen mit ätzenden Flüssigkeiten [2]). — Die Flasche bleibt mit dem spitzen Kork verschlossen. Der Ausflufs erfolgt durch zwei am Hals der Flasche angebrachte kurze seitliche Tubuli, die mit einem um den Hals der Flasche gelegten Gummiring durch Auf- und Abrollen desselben geöffnet oder verschlossen werden können. Der aufgerollte Gummiring liegt in einer Rinne des Halses fest. Die Einrichtung, welche gesetzlich geschützt ist, bezweckt, dafs der Kork aufser beim Füllen nie entfernt zu werden braucht, das Festsitzen der Glasstopfen vermieden, und doch ein staubsicherer Verschlufs gewährt wird. *B.*

Vorlesungsversuche.

Friedrich Brandstätter. Ueber das Vermeiden von lästigen oder schädlichen Folgen bei chemischen Schulversuchen [3]). — Bei der *Darstellung des Cyangases* ist das Auffangen des Gases über Quecksilber ziemlich umständlich. Um die Eigenschaften des Gases zu zeigen, genügt es, das Quecksilbercyanid, von dem

---

[1]) Chem. News 78, 257. — [2]) Chemikerzeit. 22, 1033. — [3]) Zeitschr. physik. u. chem. Unterr. 11, 65—68.

sich einige Körnchen am Ende einer ausgezogenen Glasröhre befinden, an der Flamme eines Gasbrenners zu erhitzen. Das sich entwickelnde Gas wird an der Mündung des Glasrohres entzündet und brennt mit der charakteristischen purpurnen Flamme, während sich an den kälteren Theilen des Rohres Quecksilbertröpfchen bilden. Die *Darstellung des selbstentzündlichen Phosphorwasserstoffs* geschieht in einer Eprouvette von etwa 16 cm Länge und 25 mm Weite. Auf dem Boden befindet sich ein bohnengrofses Stück gelben Phosphors, darüber 5 bis 6 cm hoch mäfsig concentrirte Kalilauge und darauf ist etwas Aether gegossen. Die Eprouvette ist durch einen einfach durchbohrten Stopfen verschlossen, durch den das Gasableitungsrohr führt, dessen Ende in eine Schale mit Wasser taucht. Die Eprouvette wird in einem Sandbade erhitzt. — Die gleiche Eprouvette benutzt Verfasser zur *Darstellung des nicht selbst entzündlichen Phosphorwasserstoffs* aus Zinkphosphid und verdünnter Schwefelsäure. In der Eprouvette befinden sich 1,5 g Zinkphosphid und 5 cm hoch Wasser, während die Schwefelsäure durch ein Trichterrohr zugegeben wird. Das entwickelte Gas wird durch ein Gasableitungsrohr in Eprouvetten über der pneumatischen Wanne aufgefangen. — Bei der *Darstellung des Chlors* aus Braunstein und Salzsäure wird die Entwickelungsflasche mit einem Zweiweghahn verbunden, von denen der eine zu den zu füllenden Cylindern und der andere durch Fenster ins Freie führt. Um ein Uebersteigen des Chlors über die Cylinderränder beim Füllen der Cylinder zu vermeiden, verschliefst sie Verfasser mit einem mit Natronlauge durchtränkten Schwamm. — Zum Schlufs beschreibt Verfasser noch eine Anordnung von Absorptionsversuchen für solche Gase, die einen unangenehmen Geruch besitzen oder sich durch schädliche Einwirkung auf die Athmungsorgane bemerkbar machen, wie Chlorwasserstoff, Fluorwasserstoff und Ammoniak gegen Wasser. *Op.*

George George. Apparat zur Bestimmung der Zusammensetzung von Ammoniak, Schwefeldioxyd, Wasser u. s. w.[1]). — Der Apparat, der sich besonders für Vorlesungsversuche eignet, besteht aus einem starkwandigen, verticalen Glasrohr von Jenenser Glas, das an seinem oberen Ende zweimal in derselben Ebene, aber nach verschiedenen Richtungen, rechtwinklig umgebogen, in dem horizontalen Stück zu einer Kugel erweitert und in vier gleiche Theile eingetheilt ist; das untere Ende ist durch einen starkwandigen Gummischlauch mit einem Niveaurohr verbunden,

[1]) Chem. News 77, 203.

das obere Ende dient zur Gaszuführung und enthält zwei Platindrähte eingeschmolzen, an welche die Pole eines Inductionsapparates angelegt werden. Zur Bestimmung der Zusammensetzung des Ammoniakgases füllt man die beiden oberen Theile des vorher mit trockenem Quecksilber gefüllten Rohres mit dem Gase, bringt in die Kugel etwas Kupferoxyd und läfst den Funken eines Inductionsapparates durch das Gas hindurchschlagen, während man das Kupferoxyd vorsichtig zum Glühen erhitzt. Nach Beendigung des Versuches findet man, dafs das zurückbleibende Gas die Hälfte des Raumes einnimmt wie früher. Zur Bestimmung der Zusammensetzung des Schwefeldioxyds füllt man die Röhre mit Sauerstoff und verbrennt darin den in der Kugel befindlichen Schwefel. In ähnlicher Weise kann die Zusammensetzung des Wassers und Stickoxyds gezeigt werden. *B.*

A. Wentworth Jones. Einfache experimentelle Darstellung des Gesetzes der multiplen Proportionen[1]). — Aequivalente Mengen von Kaliumchlorat und -perchlorat werden in Retorten von schwer schmelzbarem Glas erhitzt und der entwickelte Sauerstoff in der pneumatischen Wanne in Mefscylindern aufgefangen. Die entwickelten Mengen Sauerstoff stehen für gleiche Mengen zurückbleibenden Chlorkaliums im Verhältnifs 3:4. *Op.*

Wm. French. Laboratoriumsnotizen[2]). — Verfasser läfst im Unterricht die *Aequivalentgewichte einiger Metalle* aus ihren Oxyden folgendermafsen bestimmen: Etwa 1 g des Metalls (Kupfer oder Zinn) wird in einer Retorte von schwer schmelzbarem Glas, die mit einem Asbestpfropfen leicht verschlossen ist, gewogen. Nach Entfernen des Stöpsels wird genügend Salpetersäure zugegeben und die Retorte wieder verschlossen. Die schief gestellte Retorte wird zuerst auf dem Sandbade und dann, nach Entfernung der überschüssigen Säure, auf freier Flamme erhitzt. Bei Kupfer fallen die Resultate besser aus als bei Zinn. *Op.*

O. Ohmann. Versuche über die Verbrennung von Metallen[3]). — Verfasser beschreibt Versuche zur Demonstration der Verbrennung von Metallen — hauptsächlich in Form von Pulver auf Asbestpappe — im Luft- und Sauerstoffstrome und an der Luft mittelst directer Zuführung von Sauerstoff. *Op.*

A. Schmidt. Asbest als Hülfsmittel für den Experimentalunterricht[4]). — Im Anschlufs an vorstehende Arbeit beschreibt

---

[1]) Chem. News 77, 210. — [2]) Daselbst 78, 270. — [3]) Zeitschr. physik. u. chem. Unterr. 11, 226—231. — [4]) Daselbst, S. 232—234.

Verfasser verschiedene Versuche, aus denen die mannigfaltige Brauchbarkeit von Asbestpappe hervorgeht. *Op.*

Wilh. Sigmund. Demonstration der Gewichtszunahme und der Bildung von Kohlensäure und Wasser bei der Verbrennung[1]. — An Stelle der Versuchsanordnung nach Kolbe und V. Meyer schlägt Verfasser zur Demonstration der Gewichtszunahme und der Bildung von Kohlensäure und Wasser bei der Verbrennung folgende Anordnung vor. Ein gewöhnlicher Gaslampencylinder von 45 bis 50 mm Weite wird oben mit einem doppelt durchbohrten Kork verschlossen, der auf der unteren Seite mit Asbestpapier bedeckt ist. In den beiden Bohrungen befindet sich einerseits eine U-förmige Röhre, andererseits eine Kugelröhre, an die sich mittelst Korkstöpseln je eine dünnwandige Glasröhre anschliefsen, die durch einen mehrfach durchbohrten Kork verschlossen ist. Unter dem Cylinder ist mittelst Draht ein Uhrglas befestigt, auf das der zu verbrennende Körper kommt. In die U-Röhre kommt etwas entwässertes Kupfervitriol, in die Kugel Kalkwasser. Die beiden dünnwandigen Röhren werden mit groben Stücken von Aetznatron gefüllt. Der ganze Apparat wird an einer Seite des Balkens einer empfindlichen Wage aufgehängt. *Op.*

August Klages. Vorlesungsversuche[2]. — *Verbrennung von Sauerstoff in Ammoniak.* Diesen Versuch führt Verfasser nicht wie gewöhnlich mit concentrirter Ammoniaklösung aus, sondern mit Ammoniakgas, das er in einen 4 bis 5 Liter fassenden, dickwandigen Cylinder einfüllt. Der Sauerstoff wird durch ein rechtwinklig gebogenes, oben mit einer Platinspitze versehenes Glasrohr in den umgestülpten Cylinder eingeführt. Er wird durch einen Bunsenbrenner entzündet und brennt in Ammoniak mit ruhiger, grünlich fahler Flamme. Die Oxydationsproducte, Wasser und salpetrige Säure, sammeln sich an den Gefäfswänden und können nachgewiesen werden, was bei dem Versuch mit Ammoniaklösung nicht so bequem möglich war. *Oxydation von Ammoniak durch den Sauerstoff der Luft bei Gegenwart von Platin.* Auch diesen Versuch führt Verfasser mit gasförmigem Ammoniak aus, indem er in einen mit Ammoniak gefüllten, umgestülpten Cylinder eine an einem Platinstabe befestigte, glühende Platinspirale einführt. An der Berührungsstelle von Luft und Ammoniak bleibt die Spirale glühend. *Gewinnung von Stickstoff aus Ammoniak.* In einen mit Tropftrichter und Entbindungsrohr

[1] Zeitschr. physik. u. chem. Unterr. 11, 68—70. — [2] Chemikerzeit. 22, 449—450.

versehenen Kolben wird concentrirte Ammoniakflüssigkeit gebracht, etwas erwärmt und aus dem Tropftrichter eine concentrirte Lösung von Brom in Bromkalium zugefügt. Der lebhaft sich entwickelnde Stickstoff wird durch Wasser gewaschen. *Zersetzung von Jodwasserstoffgas durch hohe Temperatur.* Diese Erscheinung demonstrirt Verfasser, indem er eine Glasröhre mit farblosem Jodwasserstoff füllt. In dem Cylinder befindet sich eine Platinspirale, die durch den elektrischen Strom glühend gemacht werden kann. Sofort füllt sich der Cylinder mit den violetten Dämpfen des abgeschiedenen Jods. *Zersetzung des Jodwasserstoffs durch Sauerstoffgas.* Durch ein rechtwinklig gebogenes Rohr aus schwer schmelzbarem Glas wird ein langsamer Strom von Sauerstoff geleitet und die Mündung des Glases vor dem Gebläse zum lebhaften Glühen erhitzt. Beim Einführen des heifsen Sauerstoffstromes in einen Cylinder mit Jodwasserstoff beginnt unter Abscheidung violetter Jodwolken die Reaction, und eine dunkelroth gefärbte Flamme schlägt aus dem Cylinder. *Reduction der selenigen Säure durch Wasserstoff.* In ein Reagensrohr, in dem man selenige Säure erhitzt hat, wird durch ein Glasrohr ein langsamer Strom trockenen Wasserstoffs eingeführt. Derselbe entzündet sich am Boden des Reagensrohres und es erfolgt unter lebhafter Lichterscheinung die Abscheidung von schwarzem Selen. *Op.*

Giovanni Fiumi. Apparat zum Demonstriren der Einwirkung des Schwefelwasserstoffgases auf die verschiedenen Metallsalze [1]). — Der Apparat besteht aus drei Gefäfsen, die über einander angeordnet sind. Der unterste Theil ist eine starkwandige, zweihalsige Woolf'sche Flasche, an welcher ein weiterer Tubulus in der Mitte aufgesetzt ist, während der andere seitwärts davon zur Einleitung des Schwefelwasserstoffgases dient. In den mittleren Tubulus ist der Fufs des zweiten Gefäfses eingeschliffen; derselbe ist hohl und endigt in einer Röhre, die im zweiten Gefäfs heberartig umgebogen ist und so als Einleitungsröhre des Gases für das zweite Gefäfs dient. In derselben Weise ist auf das zweite Gefäfs das dritte aufgesetzt. Es können mehrere derartige Elemente hinter einander geschlossen werden, wenn im Gasentwickelungsapparat der nöthige Druck erzeugt werden kann. Der Apparat wird von Greiner und Friedrichs in Stützerbach geliefert. *B.*

John Waddel. Einige auffallende Vorlesungsversuche mit Indicatoren [2]). — Cyanin in saurer wässeriger Lösung ist farblos.

[1]) Chemikerzeit. 22, 376. — [2]) Chem. News 77, 131.

Eine essigsaure Lösung wird durch Zusatz von Alkohol oder Aceton gebläut. Bei Zusatz von Wasser verschwindet die Farbe wieder. Setzt man wieder Alkohol oder Aceton zu, so wird die Lösung wieder blau. — Die rothe essigsaure Lösung von Methylorange wird durch Zusatz von Alkohol oder Aether gelb. Fügt man aber wieder Wasser hinzu, so wird sie wieder roth. — Paranitrophenol ist in ammoniakalischer Lösung tief grün, eine Farbe, die bei Zusatz von Aether oder Aceton verschwindet. Nach Hinzufügen von Alkohol oder Wasser kommt die grüne Farbe wieder zum Vorschein. — Phenolphtaleïn wird in Aceton durch Ammoniak nicht gefärbt. Bei Zusatz von Wasser tritt aber die bekannte rothe Farbe auf. — Fügt man zu einer Lösung von Corallin in concentrirtem Ammoniak Aceton, so verschwindet die rothe Farbe und ein bleiches Gelb tritt auf, das bei Zusatz von Wasser wieder in roth umschlägt. — Verwendet man bei obigen Versuchen an Stelle der Essigsäure und des Ammoniaks Salzsäure und Natronlauge, so finden die beschriebenen Erscheinungen nicht statt. Die Erscheinungen sind durch Veränderung der Dissociation zu erklären. *Op.*

F. W. Küster. Vorführung einiger Vorlesungsversuche[1]. — Küster beschreibt Vorlesungsversuche mit Elementen vom Typus der Daniell'schen Kette, welche die Umkehrbarkeit solcher Elemente im Anschlufs an Hittorf's und Nernst's Versuche demonstriren und namentlich den engen Zusammenhang zwischen analytischen Reactionen und elektrochemischen Erscheinungen hervortreten lassen. Es werden drei Elemente aufgebaut, welche jedes Kupfer als einen Pol, aber der Reihe nach Blei, Cadmium und Zink als andere Pole erhalten. Durch progressive Verringerung der Kupferionenconcentration durch Ausfällen mit Alkali, Schwefelammonium und Cyankali kehren die Elemente der Reihe nach das Vorzeichen ihrer elektromotorischen Kraft um. *Bs.*

A. Ladenburg. Vorlesungsversuche mit flüssiger Luft[2]. — Kohlendioxyd fällt beim Einleiten in eine mit filtrirter flüssiger Luft theilweise gefüllte Dewar'sche Flasche sofort als weifser Schnee herab. Quecksilber wird sofort fest. Alkohol löst sich nicht in flüssiger Luft, sondern bildet beim Eingiefsen in dieselbe grofse Tropfen, die alsbald hart und krystallinisch werden, ohne scharf begrenzte Flächen zu zeigen. Leitet man ozonhaltigen Sauerstoff in die flüssige Luft, so bemerkt man in der schwach blau gefärbten Flüssigkeit den leicht flüssigen, himmelblauen

---

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 4, 503—505. — [2]) Ber. 31, 1968—1979.

Sauerstoff und das ölige, schwarzblaue Ozon. Acetylen erstarrt sofort krystallinisch und kann dann wie eine Kerze angesteckt werden, da sein Schmelzpunkt bei Atmosphärendruck über dem Siedepunkt liegt. Kalium wirkt auf Salzsäure, die vorher in flüssiger Luft gekühlt war, nicht ein. Giefst man flüssige Luft auf Wasser, so wird das Leidenfrost'sche Phänomen sehr anschaulich, indem die hellblauen Luftblasen untersinken, aber immer wieder durch die Gasentwickelung nach oben getrieben werden.
Op.

Georg Schwersenski und Nikodem Caro. Ein neuer Vorlesungsversuch [1]). — Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Alkohol entstehen verschiedene Producte. Es ist anzunehmen, dafs bei dieser Reaction die Säure zunächst wasserentziehend wirkt, und dafs das dadurch entstehende Aethylen durch Anlagerung der Schwefelsäure bezw. Alkoholmoleküle die endgültigen Reactionsproducte bildet. Giebt man zu dem Gemisch ein Oxydationsmittel, so verbrennt das Aethylen unter Flammenerscheinung. Zur Ausführung des Versuches werden in einem Reagensglase 3 ccm concentrirte Schwefelsäure mit 3 ccm Alkohol überschichtet. Wirft man jetzt einen ziemlich grofsen Krystall von Kaliumpermanganat in das Gefäfs, so beginnt zunächst eine Gasentwickelung. Nach etwa einer bis zwei Minuten zeigte sich an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten eine immer stärker werdende Funkenentwickelung, wobei bei den gröfseren Explosionen auch kleine Rufsnebel zu bemerken sind. Der Versuch dauert 10 bis 15 Minuten und ist absolut gefahrlos. *Op.*

C. Blacher. Ueber chemisch-technische Laboratoriumsarbeit [2]). — Um seinen Zuhörern das Verständnifs der Vorträge über chemische Technologie zu erleichtern, hat Verfasser einige Apparate construirt, die den in der Praxis gebräuchlichen möglichst ähnlich sind. Die beschriebenen Apparate beziehen sich auf die Industrie der Fette und des Zuckers, sowie auf das Maschinenwesen. *Op.*

Richard Kifsling. Zwei technologische Vorlesungsversuche [3]). — I. *Nachweis des Nicotins im Tabakrauch.* Zum Nachweis des Nicotins im Tabakrauch läfst Verfasser den Rauch einer Cigarre durch eine Waschflasche saugen, die mit durch Schwefelsäure angesäuertem Wasser gefüllt ist. In der Lösung läfst sich leicht durch Zusatz einiger Tropfen neutraler Kaliumquecksilberjodidlösung, $[(KJ)_2 HgJ_2]$, das Vorhandensein des Nicotins nachweisen,

[1]) Chemikerzeit. 22, 58. — [2]) Chem. Ind. 21, 445—451. — [3]) Chemikerzeit. 22, 805.

indem ein voluminöser reichlicher Niederschlag entsteht. Auch kann man einen Theil der Lösung mit Natronlauge alkalisch machen und überdestilliren. Es ist jetzt leicht, sich vom charakteristischen Nicotingeschmack des Destillats zu überzeugen. — II. *Bildung des Indigblaus durch den oxydirenden Einfluſs der Luft.* Eine kleine, oben zu einer Capillare ausgezogene Glashahnbürette füllt man durch Einsaugen mit der in bekannter Weise — Reduction der Indigolösung mittelst Natriumhydrosulfits — hergestellten Indigweiſslösung. Läſst man einen Tropfen der gelblichen Flüssigkeit auf ein Stück Filtrirpapier fallen, so entsteht das Indigblau augenblicklich. *Op.*

Metalloide.

Wasserstoff. Sauerstoff.

Edward H. Keiser. Neue Experimente über die quantitative Synthese des Wassers [1]). — Bei den früheren Untersuchungen des Verfassers [2]) muſste immer noch der nach der Verbrennung verbleibende Gasrest wegen der Unvollständigkeit der Vereinigung des Wasserstoffs mit dem Sauerstoff gemessen, analysirt und in Rechnung gesetzt werden. Um den hierdurch etwa eingeführten Fehler zu vermeiden, unternahm der Verfasser neue Bestimmungen, in denen er gewogene Mengen von Palladiumwasserstoff durch Sauerstoff oxydirte, das Metall zurückwägte und das gebildete Wasser nach Absorption durch Phosphorpentoxyd wägte. Es ergab sich das Gewichtsverhältniſs Wasser zu Wasserstoff in vier Versuchen zu 8,923, 8,946, 8,946, 8,950, im Mittel zu 8,943. Das Gewichtsverhältnis O:H ist im Mittel 7,937. Aus allen Versuchen ergab sich im Mittel das Verhältniſs O:H = 15,88:1. *Bdl.*

Armand Gautier. Vorläufige Notiz über die Gegenwart von freiem Wasserstoff in der atmosphärischen Luft [3]). — Boussingault hat zuerst darauf hingewiesen, daſs die atmosphärische Luft eine geringe Menge verbrennbarer Gase enthält, die wahrscheinlich zum Theil von den Exhalationen des Bodens, zum Theil aus den menschlichen Feuerungen stammen. In der That enthält die Luft hoher Berge sowie des offenen Meeres nur Spuren brenn-

---

[1]) Amer. Chem. J. 20, 733—739. — [2]) JB. f. 1888, S. 98; f. 1891, S. 80. — [3]) J. Pharm. Chim. [6] 8, 537; Compt. rend. 127, 693.

barer Gase. 100 Liter Seeluft gaben bei der Verbrennung nur 0,0001 g CO_2. Dagegen konnte Verfasser feststellen, dafs diese Luft freien Wasserstoff, allerdings in sehr geringer Menge, enthielt. In 100 Liter Luft wurden 11 bis 18 ccm H_2 von 0° und 760 mm nachgewiesen, was 0,000015 dem Volum nach entspricht. Die Menge des Wasserstoffs in der Atmosphäre ist ungefähr gleich der Hälfte der darin vorhandenen Kohlensäure. *Mr.*

J. Dewar. Ueber die Verflüssigung des Wasserstoffs und des Heliums[1]. — Verfasser giebt zunächst eine geschichtliche Uebersicht über die die Verflüssigung betreffenden Arbeiten. Danach beobachtete Wroblewski zuerst bei der Entspannung von auf die Temperatur des siedenden Sauerstoffs abgekühlten Wasserstoffs von 100 auf 1 Atm. Nebel, die er mit Recht als Tröpfchen flüssigen Wasserstoffs bezeichnete. Wenn er und später Olszewski auch die kritischen Constanten des Wasserstoffs und seinen Siedepunkt feststellen konnte, so gelang es doch nicht, eine stabile Flüssigkeit herzustellen. Es ist das Verdienst Dewar's, dieses Problem gelöst zu haben und eine Versuchsanordnung gefunden zu haben, welche beliebige Mengen des Wasserstoffs zu verflüssigen erlaubt. Der erste flüssige Wasserstoff wurde am 10. Mai 1898 erhalten. Zu dem Zwecke wurde auf — 205° abgekühlter Wasserstoff von 180° Atm. unter besonderer Wärmeisolation entspannt und zwar mit einer Geschwindigkeit von 300 bis 400 Liter in der Minute. In fünf Minuten waren 20 ccm flüssiger Wasserstoff erhalten. Der flüssige Wasserstoff ist durchsichtig und farblos und liefert kein Absorptionsspectrum. Die Dichte scheint höher als die theoretische von 0,18 oder 0,12 zu sein. Luft und Sauerstoff werden in flüssigem Wasserstoff sofort verfestigt. Helium dagegen wurde, wie auch zu erwarten war, nur verflüssigt. Mit der Verflüssigung dieser beiden Gase ist der Begriff permanente Gase als endgültig beseitigt anzusehen. *Mr.*

James Dewar. Dichte und Siedepunkt des flüssigen Wasserstoffs[2]. — Die Bestimmung des Siedepunktes mit dem Platinwiderstandsthermometer gab für Wasserstoff — 238° oder 35° absolut. Der kritische Punkt dürfte etwa 50° absolut sein. Es ist wenig Aussicht vorhanden, selbst unter Benutzung des flüssigen Wasserstoffs, je tiefer als — 250° zu gelangen. Die Dichte des Wasserstoffs liefs sich annähernd bestimmen, indem 100 ccm des-

[1]) Ann. chim. phys. [7] **14**, 145—154; Compt. rend. **126**, 1408—1412; daselbst, S. 1538; Lond. R. Soc. Proc. **63**, 256—258; Chem. Soc. J. **73**, 528—533; Chem. News **77**, 227, 257—258. — [2]) Chem. News **77**, 261.

selben vergast und das Gasvolumen gemessen wurde. Der auf diese Weise gefundene Werth beträgt 0,07, d. h. etwa $^1/_{14}$ von dem des Wassers. Das Atomvolum ist also etwa 14, während für Sauerstoff 13,7 gefunden wurde. Die Dampfdichte des Wasserstoffs beim Siedepunkt beträgt etwa die Hälfte der Dichte der Luft. *Mr.*

James Dewar. Der Siedepunkt und die Dichte des flüssigen Wasserstoffs [1]). — Ein Platinwiderstandsthermometer, das bei 0° 5,3 Ω zeigte, hatte, in flüssigen Wasserstoff getaucht, etwa 0,1 Ω, daraus berechnet sich der Siedepunkt des flüssigen Wasserstoffs zu — 238°, während der Werth nach der Expansionsmethode von Olszewski 5° niedriger ist. Da die latenten Molekularwärmen den absoluten Siedetemperaturen proportional sind, so ergiebt sich daraus, dafs die latente Wärme des flüssigen Wasserstoffs etwa $^2/_5$ der des Sauerstoffs beträgt. Die tiefste Temperatur, die durch siedenden Wasserstoff experimentell erreicht wurde, betrug — 256,8°, und es ist auch theoretisch nicht wahrscheinlich, dafs es je gelingen wird, näher an den absoluten Nullpunkt heranzukommen. Das Verhältnifs der Dichten von Flüssigkeit zu Gas beim Siedepunkt beträgt etwa 1:100. Die specifische Wärme des flüssigen Wasserstoffs dürfte sehr wahrscheinlich 6,4 betragen. *Mr.*

C. Winfsinger. Die Elektrolyse des Wassers mit den Apparaten Garuti's [2]). — Der elektrolytische Apparat von Garuti besteht aus einer Reihe von Zellen aus Stahlblech, die mittelst Kupferlöthung — durch Löthen mit Knallgas — zusammengefügt sind. Die Elektroden bestehen ebenfalls aus Stahlblech, der Elektrolyt ist eine Lösung von Aetznatron. Die Elektroden werden nur sehr langsam abgenutzt. Der Apparat wie die Gestehungskosten sind sehr billig, wie sich aus beigefügten Zahlenangaben ersehen läfst. Bei den gebräuchlichsten Apparaten wird mit 2,5 Volt Spannung und einer Stromstärke von 350 Ampère gearbeitet. Der erhaltene Sauerstoff ist 97-, der Wasserstoff 99 proc. *Op.*

Georg Schimming. Verfahren zur Erzeugung von Wasserstoff. [D. R.-P. Nr. 59070 und Nr. 59071 [3]).] — Bei dem bekannten Verfahren zur Erzeugung von Wasserstoff durch Oxydation von Eisen mit Wasserdampf und Reduction des gebildeten Oxyds mittelst Generatorgasen sollen die letzteren durch die Wärme der den Reactionsraum verlassenden Gase vorgewärmt werden. Zur Aufrechterhaltung einer gleichmäfsig hohen Temperatur im Reactionsraum wird ein Theil der Generatorgase bei Eintritt in den

[1]) Chem. News 77, 282. — [2]) Chemikerzeit. 22, 609—610. — [3]) Patentbl. 19, 58.

Reactionsraum verbrannt. Um ein Zusammenschmelzen des Eisens zu verhüten, kann dabei eine Mischung des Eisens mit chemisch unwirksamen, Wärme aufspeichernden Stoffen in dem Reactionsraum vorgenommen werden. *Op.*

Carl Eidner. Apparat zur Entwickelung von Wasserstoff. [D. R.-P. Nr. 98271 [1]).] — Die in die Säure tauchenden Eisenspäne bieten deren Angriff eine stetig erneute, blanke Oberfläche dadurch dar, dafs sie in einer rotirenden Siebtrommel untergebracht sind. In Folge dessen scheuern sie sich gegenseitig blank und die abgelösten Schmutztheilchen fallen durch das Sieb zu Boden. *Op.*

Albert Colson. Ersatz von Metallen durch Wasserstoff [2]). — Wasserstoff, der ja als gasförmiges Metall angesehen wird, kann andere Metalle in ihren Salzen ersetzen. Die Reaction ist zwar endotherm, aber doch nicht umkehrbar, weil die Absorption mit der Temperatur zunimmt. Demnach verläuft die Reaction bei gewöhnlicher Temperatur etwa 25 Mal so langsam als bei z. B. 85°. Licht hat keinen wesentlich beschleunigenden Einflufs. Die Versuche wurden ausgeführt mit neutralem Silberphosphat, Silberpyrophosphat, Silbersulfat, Silberhydroxyd und Kupfersulfat. *Fl.*

D. Tommasi. Ueber den nascirenden Wasserstoff [3]). — Chlorsilber läfst sich nicht durch Natriumamalgam reduciren; ebenfalls Brom- und Jodsilber nicht. Dagegen läfst sich Chlorsilber, das in saurem Wasser, durch das ein elektrischer Strom geht, aufgerührt ist, durch die Stromwirkung reduciren. Kaliumchlorat ist nicht durch Natriumamalgam, wohl aber durch Zink und Schwefelsäure reducirbar. Durch Elektrolyse wird das Chlorat nicht in Chlorid verwandelt. Perchlorat liefs sich weder durch Zink oder Magnesium und Schwefelsäure, noch durch Zink in Kupfervitriol reduciren. Denselben negativen Erfolg hatten Natrium und Zink und Kalilauge in der Hitze. Dagegen wird das Perchlorat glatt durch Natriumhydrosulfit reducirt. Ebenso wird Nickelsulfat, dem Cyankalium zugesetzt ist, durch Zink roth gefärbt, während Magnesium oder das Magnesiumplatinpaar ohne Wirkung sind. Ebenso wie Zink verhält sich in diesem Falle der elektrische Strom. Bei Einwirkung von Magnesium auf Ferrichlorid bildet sich auch bei Ausschlufs von Luft merkwürdiger Weise Ferrihydrat. Ebenso verhält sich Natriumamalgam. Der

---

[1]) Patentbl. 19, 583. — [2]) Compt. rend. 127, 961—963. — [3]) Monit. scientif. [4] 12, I, 182—183.

Wasserstoff aus Zinkstaub und Wasser vermag Nitrate in Nitrite, rothes in gelbes Blutlaugensalz und Jodate zu reduciren, aber nicht Chlorate. Aehnlich reducirt Wasserstoff aus Natriumamalgam Bromate, aber nicht Chlorate. Elektrolysirt man eine Chloratlösung zwischen Platinelektroden, so erhält man Perchlorat, dagegen zwischen Platinkathode und Zinkanode an der Anode Chlorid. Die theoretischen Ansichten des Verfassers über diese Vorgänge verrathen, dafs er mit den modernen Auffassungen solcher Vorgänge absolut unbekannt ist. *Mr.*

W. Spring. Ueber den Ursprung der blauen Farbe des Himmels[1]). — Die Frage nach der Ursache der *blauen Himmelsfarbe* ist heute noch keineswegs als gelöst anzusehen, wenn auch die *Theorie von Clausius* sich allgemeiner Anerkennung erfreut, nach welcher die blaue Farbe durch Reflexion des Sonnenlichtes an den dünnen Wasserbläschen der Atmosphäre wie an dünnen, planparallelen Blättchen erzeugt wird in Verbindung mit einer gleichzeitigen Polarisation des Lichtes. Spring theilt nun eine neue experimentelle Beobachtung zu dieser Frage mit. Durch eine Lösung von Hämatit oder noch besser von Ferrisulfocyanid konnte er die blaue Himmelsfarbe auslöschen gerade wie die Blaufärbung des Wassers. Die Polarisation blieb aber dem nunmehr rein weifs erscheinenden Lichte erhalten und daraus schliefst Spring, dafs letztere mit der Blaufärbung nicht in ursächlichem Zusammenhang steht. Er nimmt daher an, dafs die blaue Farbe der Atmosphäre selbst eigenthümlich ist und zwar dem Wasserdampf, dem Sauerstoff und den in höheren Regionen verbreiteten Bestandtheilen Ozon und Wasserstoffsuperoxyd. Bei allen diesen Stoffen ist die blaue Eigenfarbe seit langer Zeit erwiesen. Das Roth und Gelb der Dämmerungsfarben kann sehr wohl in der von Clausius angenommenen Weise zu Stande kommen. Es ist aber keineswegs, wie nach Clausius erforderlich wäre, dem Himmelsblau complementär, sondern von diesem unabhängig. Bei der Superposition der beiden Farben ergiebt sich darum nicht nur reines Weifs, sondern gerade wie bei den natürlichen Wässern können alle Mischfarben erscheinen, namentlich auch Grün, das gar nicht selten thatsächlich beobachtet worden ist. *R.*

J. A. Fleming und James Dewar. Die magnetische Susceptibilität des flüssigen Sauerstoffs[2]). — Als der mittlere Coëfficient für die magnetische Susceptibilität wird der Werth

[1]) Belg. Acad. Bull. [3] 36, 504—518. — [2]) Lond. R. Soc. Proc. 63, 311—329.

$324 \cdot 10^{-6}$ angegeben, aus dem sich die magnetische Permeabilität des flüssigen Sauerstoffs zu $\mu = 1{,}0041$ berechnet, während früher dafür der Werth 1,003 gefunden war. Es ergab sich weiter, dafs die magnetische Susceptibilität in schwächeren Feldern ziemlich constant ist, in sehr starken dagegen abnimmt. Flüssiger Sauerstoff liefs sich nicht dazu verwenden, um die magnetischen Eigenschaften darin eingetauchter Körper zu bestimmen, da fast alle darin untersuchten Substanzen diamagnetisch wurden in Folge des starken Magnetismus des flüssigen Sauerstoffs selbst. Es wurden daher die zu untersuchenden Körper nur den Kältestrahlen des flüssigen Sauerstoffs ausgesetzt. Es ergab sich, dafs die magnetische Susceptibilität der Luft bei -182° $+0{,}28 \cdot 10^{-6}$ betrug. Mangansulfat ergab bei derselben Temperatur eine Zunahme um das 3,32 fache der Susceptibilität bei 25°. Es gilt demnach auch hier der Satz, dafs die Susceptibilität umgekehrt proportional der absoluten Temperatur ist. Dagegen macht Wismuth hiervon eine deutliche Ausnahme. Vielleicht ändert sich, wie Bestimmungen am Sauerstoff zu beweisen scheinen, die Susceptibilität direct proportional der Dichte und umgekehrt proportional der absoluten Temperatur. *Mr.*

D'Arsonval. Die flüssige Luft[1]. — Verfasser giebt einen historischen Ueberblick über die Fortschritte auf dem Gebiete der Kälteerzeugung und geht dann besonders auf die von Linde construirten Luftverflüssiger ein. Das Princip der Lindemaschine beruht auf Abkühlung durch innere Arbeit der Luft, die sich ausdehnt. Die Möglichkeit erklärt sich dadurch, dafs die Luft bei niederen Temperaturen nicht mehr dem Gesetz von Mariotte-Gay-Lussac gehorcht. Die Ausnutzung der bewirkten Abkühlung geschieht auf das Vollkommenste durch das Princip des Gegenstromes, der dadurch erreicht wird, dafs sich die comprimirte und die entspannte Luft in einem System concentrischer Röhren im umgekehrten Sinne bewegen. Nach Thomson-Joule ist die erreichbare Abkühlung proportional den Druckdifferenzen $p_1 - p_2$, während die aufgewendete Compressionsarbeit gleich $\frac{p_1}{p_2}$ ist. Man mufs daher $p_1 - p_2$ möglichst grofs und $\frac{p_1}{p_2}$ möglichst klein machen. Das wird erreicht, indem man das comprimirte Gas nicht bis auf Atmosphärendruck reducirt, sondern in der Lindemaschine von 220 auf 20 Atm. Dann ist also $p_1 - p_2 = 200$ und $\frac{p_1}{p_2} = \mu$. Die

[1] Compt. rend. 126, 1683—1689.

Lindemaschinen gröfserer Construction liefern 60 kg flüssiger Luft pro Stunde. Ferner weist Verfasser darauf hin, dafs die von Dewar angewendete Röhre schon von Dulong und Petit angewendet und später vom Verfasser im Jahre 1888 beschrieben worden ist. *Mr.*

W. Hampson. Selbstwirkende Abkühlung von Gasen: Flüssige Luft und flüssiger Sauerstoff [1]). — Verfasser beschreibt ein auch patentirtes Verfahren, das im Wesentlichen mit dem Verfahren von Linde übereinstimmt. Er nimmt mit grofsem Eifer für sich die Erfindung in Anspruch, als Erster die Verflüssigung der Luft durch Entspannen ohne äufsere Kühlung durch Verwendung des Gegenstromprincips und durch geeignete Wärmeisolation des Verflüssigers erreicht zu haben. Bei der Darstellung von flüssigem Sauerstoff nach seinem Verfahren ist es aus praktischen Gründen vortheilhaft, erst mit Kohlendioxyd vorzukühlen. Dewar und Messel erkennen die Vorzüge des Apparates von Hampson an, erblicken jedoch keine principielle Neuheit in demselben, da dasselbe Princip den Arbeiten früherer Forscher mehr oder weniger weitgehend zu Grunde gelegen hat. *Mr.*

Tripler's Apparat zur gewerblichen Darstellung von flüssiger Luft [2]). — Die von Tripler construirte Maschine besteht aus einem Compressor, in dem atmosphärische Luft, die durch einen Staubfänger mit Wasserrieselung von Staub befreit ist, stark comprimirt und dann abgekühlt wird. Darauf wird in einem Separator die aufgenommene Feuchtigkeit nach Möglichkeit abgeschieden und die comprimirte Luft im Verflüssiger in einer Spiralschlange eingeführt und durch ein besonderes Ventil entspannt und zwar so, dafs die entspannte Luft im Gegenstrom von aufsen die Spiralwände abkühlt. Sobald dieses Entspannen einige Zeit fortgesetzt ist, scheidet sich auf der Mantelsohle des Verflüssigers die flüssige Luft aus. *Mr.*

R. Hammerschmidt und Joh. Hefs. Zur Gewinnung von Sauerstoff und Wasserstoff auf elektrolytischem Wege [3]). — Zur technischen Darstellung der beiden Gase haben sich bis jetzt noch immer die rein chemischen Verfahren als die zweckmäfsigsten erwiesen, obwohl der Sauerstoff aus Baryumsuperoxyd nur 90 Proc., der nach Linde's Luftverflüssigungsverfahren gar nur 75 Proc. Sauerstoff enthält. Von den vorgeschlagenen elektrolytischen Verfahren beruhen die meisten darauf, Wasserstoff und Sauer-

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 17, 411—421. — [2]) J. of Franklin Inst. 146, 153—156. — [3]) Chemikerzeit. 22, 123—124.

stoff gleichzeitig, aber getrennt, zu gewinnen. Die Verfahren, die den Wasserstoff durch Depolarisatoren zerstören wollen, scheinen wegen der möglichen Knallgasbildung als nicht hinreichend betriebssicher. Die dritte Möglichkeit besteht darin, an Stelle von Wasserstoff ein Metall (Kupfer aus Kupfersulfat) zur Abscheidung zu bringen und so Sauerstoff ohne gleichzeitige Wasserzersetzung zu erhalten. Am meisten Aussicht hat das von der Elektricitätsgesellschaft, vorm. Schuckert und Co., eingeführte Verfahren. Dabei werden Aetznatronlösungen in aus Eisen und Hartgummi bestehenden Kästen mit einem Strom von 200 Amp. und 2,7 bis 2,8 Volt Spannung elektrolysirt. Durch die Stromwärme bleibt das Bad constant auf 60°. Verfasser finden durch Kostenberechnung, dafs nach diesem Verfahren 100 cbm Sauerstoff und 200 cbm Wasserstoff nur 130 Mk. kosten würden. 1 cbm Wasserstoff aus Zink und Schwefelsäure würde 2,10 Mk. kosten. *Mr.*

Georg Kafsner. Zur Gewinnung von Sauerstoff [1]). — Verfasser macht gegenüber von Hammerschmidt und Hefs darauf aufmerksam, dafs das von ihm empfohlene Verfahren zur Darstellung von reinem Sauerstoff aus Calciumplumbat durch Kohlensäure bequem einen Sauerstoff von 99 Proc. und darüber gewinnen läfst. Dafs das Baryumsuperoxydverfahren kein so gutes Resultat liefert, liegt darin, dafs es nicht, ohne den Stoff selbst unwirksam zu machen, durch energisches Anblasen, z. B. mit Wasserdampf, gelingt, allen Luftstickstoff vollkommen auszutreiben. Diesen Nachtheil besitzt das Calciumplumbatverfahren nicht, da man die Kohlensäure sowohl als auch den Wasserdampf nicht zu schwierig luftfrei herstellen kann. Die Bedeutung des Sauerstoffs erscheint dem Verfasser viel höher, als die des Wasserstoffs. *Mr.*

Berthelot. Einflufs des Sauerstoffs auf die Zersetzung der Säuren durch Metalle, besonders durch Quecksilber [2]). — In Bezug auf die Angreifbarkeit des Quecksilbers durch Wasserstoffsäuren mufs man wohl unterscheiden, ob man ganz reine Gase vor sich hat oder ob Sauerstoff vorhanden ist. Es hat sich nämlich gezeigt, dafs reines Salzsäuregas Quecksilber in der Kälte überhaupt nicht angreift, während schon eine geringe Beimengung von Sauerstoff genügt, um schon bei gewöhnlicher Temperatur eine Einwirkung hervorzubringen und zwar vollzieht sich langsam die Reaction: $2HCl + O + Hg_2 = 2HgCl + H_2O$. Aufserdem entsteht, wie aus dem Sauerstoffdeficit hervorgeht, etwas Oxychlorid. Die Gegenwart von Wasser verzögert die Reaction in

[1]) Chemikerzeit. 22, 225. — [2]) Ann. chim. phys. [7] 13, 73—77.

auffallender Weise. Ein negativer Versuch bewies, dafs die Bildung von Quecksilberchlorid nicht im Stande ist, die Vereinigung von Knallgas einzuleiten. Dasselbe wie für das Quecksilber gilt auch für Silber, Blei und Kupfer. Ganz ähnlich wird durch Sauerstoff eine Chlorirung des Quecksilbers und ähnlicher Metalle durch Alkalimetallchloride eingeleitet. Ganz analog wie Chlorwasserstoff wirkt Schwefelwasserstoff. *Mr.*

C. Engler und J. Weifsberg. Ueber die Activirung des Sauerstoffs[1]. — Die Ansichten über die Natur des durch Terpentinöl activirten Sauerstoffs gehen weit aus einander. Man hat vor allem an die Bildung von Ozon und Wasserstoffsuperoxyd gedacht, wohingegen Löw die originelle Idee hatte, dafs es sich womöglich um atomistischen Sauerstoff handle, ein Gedanke, der von van 't Hoff und Jorissen neuerdings wieder vertreten ist. Den thatsächlichen Verhältnissen kommt nach den Verfassern Kingzett, der die Bildung eines sauerstoffreichen Peroxydes annimmt, am nächsten. Gegen die Existenz von Ozon oder atomistischem Sauerstoff spricht die Thatsache, dafs actives Terpentinöl seine oxydirenden Eigenschaften Jahre lang unverändert behält, wofern es nur im Dunkeln aufbewahrt wird. Auch läfst sich durch indifferente Gase, wie Berthelot angegeben hat und die Verfasser bestätigen, nur der gewöhnliche, nicht der activirte Sauerstoff austreiben. Gegen Ozon spricht auch die Gelbfärbung von Titansulfat und die Braunfärbung von Vanadinsäure, Reactionen, die den meisten Superoxyden zukommen. Auch dafs der Rückstand von der Vacuumdestillation activen Terpentinöls noch activ ist, spricht gegen die Anwesenheit von Ozongas. Eben so wenig war der activirte Sauerstoff als Wasserstoffsuperoxyd vorhanden, da sich dieses weder mit Wasser ausschütteln läfst, noch die Chromsäureätherreaction giebt. Bleibt Terpentinöl allerdings längere Zeit mit Wasser in Berührung, so wird etwas Wasser zu Wasserstoffsuperoxyd oxydirt. Der Nachweis, dafs es sich nicht um Wasserstoffsuperoxyd handeln kann, wurde auch in der Weise geführt, dafs absolut trockener Sauerstoff mit trockenem, frisch destillirtem Terpentin in Berührung gebracht und belichtet wurde. Man erhält so ein stark actives Oel. Bei 100° wird am meisten activer Sauerstoff aufgenommen, bei Temperaturen über 160° dagegen hört die Activirung völlig auf. Dabei ist zu beachten, dafs gleichzeitig ein erheblicher Theil des gesammten aufgenommenen Sauerstoffs zur inneren Oxydation des Oeles selbst verwandt wird,

[1]) Ber. 31, 3046—3055.

daher kommt es auch, dafs actives Terpentin, bei 80 bis 100° in einer indifferenten Atmosphäre erhitzt, alsbald seine oxydirenden Eigenschaften verliert. Das Terpentinöl ist ein schönes Beispiel einer Substanz, bei der sich die Aufnahme des Sauerstoffs und der weitere Verbrauch, sei es durch innere eigene Oxydation oder durch Abgabe an andere oxydirende Substanzen, beliebig lange zeitlich trennen lassen. *Mr.*

C. Engler und J. Weifsberg. Ueber die Activirung des Sauerstoffs. III. Mittheilung: Die Vorgänge bei der Oxydation und der activen Wirkung des Triäthylphosphins [1]). — Die Activirung durch Terpentinöl und durch Triäthylphosphin sind qualitativ vollkommen gleich, nur in Bezug der Temperaturgrenzen verschieden. Beim Triäthylphosphin erfolgt der Verbrauch des zuerst als Superoxyd aufgenommenen Sauerstoffs selbst bei Abkühlung so schnell, dafs das Superoxyd selbst nicht gefafst werden kann. Treibt man die Oxydation des Triäthylphosphins so weit, dafs der Geruch danach verschwunden ist, so erhält man ein Product, welches typische Superoxydreactionen giebt, was offenbar darauf beruht, dafs das zuletzt gebildete Superoxyd kein oxydirbares Triäthylphosphin vorgefunden hat. Die bei der eigenen Oxydation gebildeten Producte bestanden aufser aus Triäthylphosphinoxyd im Wesentlichen aus Diäthylphosphinsäureäthylester und Aethylphosphinsäurediäthylester. Triäthylphosphat kann nur in Spuren vorhanden gewesen sein. Durch Verseifen und Destilliren liefs sich eine geringe Menge Triäthylphosphin und deutlich Alkohol nachweisen. Gleichzeitig haben sich reducirende Substanzen gebildet. Aufserdem liefs sich Diäthyl- und Monoäthylphosphinsäure nachweisen. Trotz stärkster Abkühlung betrug die Sauerstoffaufnahme 15 O_2 auf 16 Mol. Phosphin. *Mr.*

Felix Marboutin und Adrien Pécoul. Apparat zur Erzeugung synchronistischer Gasströme bei der Untersuchung der Gase der Atmosphäre [2]). — Der Apparat besteht aus einer V-förmigen Röhre, von deren senkrecht umgebogenen Schenkeln jeder am Ende zu einer Kugel von ungefähr 30 mm Durchmesser erweitert ist. Die Röhre ist auf einem entsprechenden Holzrahmen befestigt und kann in ihrer Ebene um eine Axe Pendelschwingungen ausführen. Die Röhre ist mit Quecksilber gefüllt, ebenso die Kugeln in der Gleichgewichtslage bis zur Hälfte. Wenn man nun die Vorrichtung Pendelschwingungen um ihren Unterstützungs-

[1]) Ber. 31, 3055—3059. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 19, 819—820.

punkt ausführen läſst, so füllen und entleeren sich die Kugeln abwechselnd. Wenn nun jede Kugel in Verbindung ist mit zwei Ventilen, eines für Saugen, das andere für Druck, so wird eine Reihe von Schwingungen einen intermittirenden Luftstrom hervorbringen. Jedes Ventil besteht aus einer Quecksilber enthaltenden V-Röhre, deren einer Schenkel halbcapillar, der andere 30 mm lichte Weite hat. Ein T-Rohr vereinigt jedes Ende des Balanciers mit dem gefüllten Schenkel eines Saugventils und dem halbcapillaren Schenkel eines Druckventils. Der intermittirende Luftstrom regulirt sich sehr einfach durch Regulirung der Geschwindigkeit der Schwingungen. Das schaukelnde V-Rohr kann durch irgend einen Motor am einfachsten durch eine Turbine und so auch mehrere zu gleicher Zeit angetrieben werden. Die Regelmäſsigkeit des Antriebes hängt vom Wasserdruck ab, der regulirt werden muſs. Ein Uhrwerk würde isochrone Schwingungen erzeugen und man hätte einen Gaszähler, der in gleichen Zeiten gleiche Volume Luft liefert. *B.*

Berthelot. Ueber die Absorption des Sauerstoffs durch das Kaliumpyrogallat[1]). — Trotzdem wir im Kaliumpyrogallat ein vorzügliches Absorptionsmittel für Sauerstoff besitzen, werden die Bestimmungen damit nie genau, da sich immer etwas Kohlenoxyd bildet. Eine systematische Untersuchung ergab nun, daſs eine Kaliumpyrogallatlösung, die auf 1 Mol. Pyrogallol 3 Mol. KOH enthält, etwa 0,013 bis 0,015 CO auf das angewandte Volumen Sauerstoff berechnet liefert, dabei ist die angewendete Verdünnung ohne merklichen Einfluſs. Bei 60° verläuft unter diesen Bedingungen die Absorption viel schneller, ohne daſs sich mehr CO bildete. Verwendet man geringe Mengen von KOH, so tritt beim Molekularverhältniſs 1:1 keine wesentliche Vermehrung des Kohlenoxyds ein. Nimmt man nur $^1/_2$ Mol. KOH, so scheidet sich bei concentrirten Pyrogallollösungen ein krystallinischer Niederschlag aus und die Menge des entwickelten Kohlenoxyds steigt bis 0,0366. Es zeigt sich ferner, daſs die Bildung des CO erst gegen Ende der Reaction eintritt, die Bildung ist um so geringer, je mehr Pyrogallat vorhanden ist. Was die Verwendung anderer Alkalien anbetrifft, so verhält sich Natronlauge ganz analog, während mit Baryumhydroxyd versetzte Pyrogallollösungen nur äuſserst wenig CO liefern. Beim Ammoniak ergab sich die merkwürdige Thatsache, daſs hier mehr Sauerstoff absorbirt wird als bei Kali- und

[1]) Ann. chim. phys. [7] 15, 289; zum Theil auch Compt. rend. 126, 1066—1072 u. 1459—1467.

Natronlauge, und zwar beträgt die Menge um ein Drittel mehr. In allen Fällen liefs sich die Bildung von Kohlensäure bei der Aufnahme von Sauerstoff nachweisen. Die Menge des Kohlenoxyds ist beim Ammoniak ebenfalls sehr gering. Aufser Kohlensäure bildet sich eine in Aether lösliche Substanz, die der Formel $C_{20}H_{20}O_{11}$ entspricht und sich vom Purpurogallin bestimmt unterscheidet. Flüchtige Säuren werden nicht in wesentlicher Menge gebildet. Aufserdem entsteht ein in Wasser lösliches Product, $C_{20}H_{20}O_{16}$. Verfasser vermuthet, dafs in diesen Producten Triphenylmethanderivate vorliegen. *Mr.*

W. A. Shenstone und W. T. Evans. Beobachtungen über die stille elektrische Entladung in der Luft[1]). — Wird ein abgeschlossenes Luftquantum der stillen elektrischen Entladung ausgesetzt, so findet zunächst eine erhebliche Contraction statt, worauf sich die Luft wieder nahezu auf das ursprüngliche Volumen ausdehnt. Verfasser erklären dies so, dafs zunächst aller Sauerstoff ozonisirt wird. Ein Theil des Ozons wird eine geringe Menge des Stickstoffs zu Nitroperoxyd oxydiren, das katalytisch das gebildete Ozon zurückverwandelt. *Mr.*

W. J. Engledue. Ozon und seine technischen Verwerthungen[2]). — Die Angaben des Verfassers beziehen sich auf ein nicht in seiner Construction beschriebenes Verfahren von Yarnold, das im Stande ist, mit 100 Volt und 1,12 Amp. 1800 Cubikfufs Luft zu ozonisiren. Die elektrische Pferdestärke liefert im höchsten Falle 175 g Ozon. Die Kosten von 15000 Cubikfufs stellen sich auf 17 d, von dem nur 3 auf die elektrische Energie, dagegen 12 d für das Ansaugen, Trocknen und Comprimiren der Luft verwendet werden. Der Rest repräsentirt die Abnutzung. Zur Reinigung von 1 t Leinöl werden 11000 Cubikfufs ozonisirte Luft verbraucht. Besonders eingeführt hat sich das Ozon in den Brauereien zur Reinigung der Gefäfse und wird dabei in Form von ozonisirter Luft unter 15 Pfd. Druck pro Quadratzoll verwendet. Grofse Mengen dienen auch in der Oelindustrie zum Reinigen und Bleichen, zur Herstellung von trocknenden Oelen. Ob sich das Ozon zum Bleichen von Garnen und von Zucker eignet, mufs dahingestellt bleiben. Verwendet man feuchte Luft, so erfolgt Funkenentladung unter Stickoxydbildung. Der Procentgehalt an Ozon kann nach dem Yarnoldprocefs $^1/_2$ bis 5 Proc. betragen, je nach dem Verwendungszweck. *Mr.*

---

[1]) Chem. Soc. J. 73, 246—254 u. Chem. News 77, 102. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 17, 1101.

M. Otto. Untersuchungen über das Ozon[1]). — Zur Darstellung des Ozons bedient sich Verfasser eines einfachen Ozonisators aus zwei 70 cm langen Glasröhren, von denen die innere mit Zinnfolie gefüllt ist und die äufsere ebenfalls mit Stanniol belegt ist. Zur Verwendung kam ein Wechselstrom von 6000 Volt und 80 Wechseln. Dieser Ozonisator erwärmt sich nicht übermäfsig und liefert, wenn in der Stunde 20 Liter Sauerstoff ozonisirt werden, 50 mg Ozon pro Liter. Luft giebt in gleicher Weise behandelt eine geringere Ausbeute. Verfasser untersuchte ferner eine Reihe von zum Theil patentirten, zum Theil von ihm selbst hergestellten Ozonerzeugern und kommt zu dem Schlusse, dafs die geringe Ausbeute an genutzter Energie, die im günstigsten Falle ca. 2 Proc. beträgt, auf die zu grofse Erwärmung des Apparates durch zu hohe Potentiale und die unrichtige Wahl des Dielektricums zurückzuführen ist. Ganz allgemein gilt für die Ausbeute das Gesetz, dafs die Ausbeute an Ozon der Frequenz des angewendeten Wechselstromes, wofern das Potential gleich bleibt, proportional ist. Aufserdem steigt die Menge des gewonnenen Ozons mit der Schnelligkeit des Gasstromes. Mit einem Wechselstrom der Frequenzzahl 80 liefs sich eine Ausbeute von 3,718 kg Ozon pro Pferd und Tag gewinnen, welches einer Ausbeute von 15,04 Proc. entspricht. — Verfasser hat weiterhin Ozon auf eine grofse Anzahl Substanzen einwirken lassen. Mit Methan bildet Ozon in Kälte Aldehyd, Spuren von Methylalkohol und saure Körper, in der Hitze waren die Einwirkungsproducte Aldehyd und Ameisensäure. Mit Aethylen bilden sich Acetaldehyd und Essigsäure. Tritt Acetylen zu gleichen Volumen mit Ozon zusammen, so tritt eine heftige Explosion ein. Mischt man 5 Thle. Acetylen mit 1 Thl. Ozon, so tritt eine schwächere Explosion ein unter Zurücklassung von Kohle. Behandelt man Benzol mit ozonisirter Luft, so erhält man nach dem Verjagen des Benzols im Luftstrome eine weifsliche Masse, die bei 500° leicht detonirt. Dieselbe Substanz bildet sich auch mit ozonisirtem Sauerstoff. Gleichzeitig beginnt das Benzol zu fluoresciren und zeigt stark saure Reaction, die von Oxalsäure herrührt. Aufserdem war Wasser, aber kein Phenol entstanden. Eugenol, Safrol, Estragol und ihre Isomeren geben die entsprechenden Aldehyde, und zwar werden die Verbindungen am ersten angegriffen, bei denen die Doppelbindung dem Benzolkern am nächsten ist. So liefert Isoeugenol in Eisessig mit Ozon direct Vanillin. Ebenso erhält man

[1]) Ann. chim. phys. [7] 13, 77—144.

aus Isosafrol Piperonal, aus Estragol Anisaldehyd. Die gewonnenen Aldehyde werden in Form ihrer Bisulfitverbindungen abgeschieden. Methyl- und Aethylalkohol liefern vorwiegend die zugehörigen Säuren, daneben bildet sich etwas Aldehyd. Aus Glycol entsteht neben aldehydartigen Substanzen Glycolsäure, Oxalsäure und Glyoxal. Das Reactionsproduct mit Glycerin reducirte Silberlösungen, doch liefs sich kein bestimmter Aldehyd isoliren. Aufserdem entstehen saure Körper, vielleicht Mesoxalsäure. Phenol ist sehr beständig gegen Ozon und liefert nur geringe Mengen harziger Substanzen. Auffallend beständig sind auch die Diphenole. Hydrochinon und Resorcin liefern nur geringe Mengen Harz, aus Brenzcatechin scheint Purpurogallin zu entstehen. Aus Anilin wurde neben Chinon Azobenzol erhalten. Aus p-Toluidin entsteht ebenfalls das Azo-p-Toluol. *Mr.*

Felix Louis Ortt. Vorrichtung zur Erzeugung dunkler elektrischer Entladungen. [D. R.-P. Nr. 99684[1]).] — Um bei geringem Widerstande die Bildung von Funken oder Lichtbogen in Ozonapparaten auszuschliefsen, wird der Abflufs des elektrischen Stromes dadurch erleichtert, dafs eine Anzahl messer- oder schneidenförmiger Elektroden zur Anwendung kommt, die ohne Zwischenschaltung eines Dielektricums einer glatten, ebenen Platte gegenüber liegen. *Op.*

Marius Otto. Apparat zur Erzeugung elektrischer Entladungen. [D. R.-P. Nr. 96400[2]).] — Der besonders zur Herstellung von Ozon geeignete Apparat unterscheidet sich von ähnlichen hauptsächlich durch das Fehlen eines festen Dielektricums, wodurch manche Uebelstände im Voraus beseitigt sind. Von den sich gegenüber stehenden Elektroden steht die eine fest, die andere rotirt. Durch geeignete Ausschnitte oder Erhöhungen nach der Seite der anderen Elektrode hin wird erreicht, dafs nur in gewissen Lagen der rotirenden Elektrode beide Elektroden sich auf verschwindend kurze Zeit nähern, in welchen Augenblicken eine sofort wieder unterbrochene Ladung stattfinden kann. Kurzschlüsse, Erhitzungen u. s. w. werden auf diese Weise ausgeschlossen. *Op.*

E. Andreoli. Dreikammeriger Ozonapparat. [D. R.-P. Nr. 96058[3]).] — Um die Luft nach ihrer Ozonisirung zersetzenden Einflüssen rasch zu entziehen, ist der dreikammerige Ozonapparat mit einem Abzugscanal von gröfserem Querschnitt als der des Eintrittsrohres versehen. In der mittleren Kammer sind die Elektroden angeordnet, welche hohl und abwechselnd an zwei

[1]) Patentbl. **19**, 891. — [2]) Daselbst, S. 288. — [3]) Daselbst, S. **226**.

gegen einander isolirte Rohrleitungen mit Kühlwasser angeschlossen sind. *Op.*

A. Ladenburg. Ueber das Ozon[1]). — Verfasser hat die Versuche von Soret über die Dichte des Ozons an einem möglichst reinen Material wiederholt. Zu dem Zwecke wurde ozonisirter Sauerstoff in einer Dewar'schen Röhre, die mit flüssiger Luft gefüllt war, zu einer Flüssigkeit condensirt und nun vorsichtig der Sauerstoff wieder abdestillirt, wobei zuerst ganz reiner Sauerstoff und später mit wenig Ozon vermischtes Gas entweicht. Diese Operation wurde mehrfach wiederholt, so dafs schliefslich mehrere Cubikcentimeter einer schwarzblauen, undurchsichtigen Flüssigkeit zurückblieben. Die Dichte dieser ozonreichen Flüssigkeit wurde im Schilling'schen Apparate bestimmt, der auf Messung der Ausströmungszeit bestimmter Volumina beruht und dessen Brauchbarkeit Controlmessungen am Sauerstoff und Stickstoff erwiesen hatten. Als Sperrflüssigkeit kann Quecksilber nicht dienen. Dagegen erwies sich Wasser als Sperrflüssigkeit geeignet, denn es löst entgegen den Angaben von Mailfert nur sehr wenig. Wasser nimmt unter normalen Bedingungen nur 0,00002 seines Gewichtes oder 0,01 seines Volumens auf. Für ein Gas, welches 86,16 Gewichtsproc. Ozon enthielt, wurde die Dichte zu 1,3698, bezogen auf Sauerstoff, gefunden. Durch Umrechnung auf reines Ozon findet man dann für dieses die Zahl 1,456, die sich der theoretischen Zahl 1,5 in Anbetracht der Schwierigkeit der Versuche genügend nähert. Verfasser hat auch versucht, mittelst eines Thermoelementes den Siedepunkt des Ozons zu bestimmen, nachdem der Sauerstoff fast constant bei — 186° abdestillirt war. Als dann die Temperatur auf — 125° gestiegen war, schien das Sieden des Ozons zu beginnen. Ohne besondere Ursache erfolgte jedoch darauf eine sehr heftige Explosion, die den Versuch vereitelte. *Mr.*

A. Ladenburg. Ueber die Dichte und das Molekulargewicht des Ozons[2]). — Verfasser kritisirt die früher von Soret und von ihm selbst[3]) gegebene Berechnung des Molekulargewichtes des Ozons und stellt nun zur Berechnung die beiden Gleichungen auf:

$$1.\ x = \frac{d-1}{D-1} \cdot 100,$$

$$2.\ i : \frac{v \,.\, x}{100} \cdot D \,.\, 0{,}001429 = 253{,}06\ D \,.\, 1{,}1056 \,.\, 28{,}9.$$

---

[1]) Ber. 31, 2508—2513. — [2]) Daselbst, S. 2830—2831. — [3]) Daselbst, S. 2511.

Hier bedeutet x den Volumgehalt an Ozon in dem verwendeten Gasgemische; D die Dichte des Ozons auf Sauerstoff bezogen; d die beobachtete Dichte des Gasgemisches; v das verwendete Gasvolumen (0°, 760 mm); i die bei Titration gefundene Jodmenge. Nach diesen Gleichungen leitet Verfasser aus seinen Beobachtungen $D = 1{,}469$ und $x = 78{,}72$ ab. *Mr.*

W. Staedel. Dichte und Molekulargewicht des Ozons[1]. — Bei der Einwirkung eines Ozon-Sauerstoffgemisches auf Jodkalium tritt keine Volumveränderung ein, trotzdem Jod ausgeschieden wird. Man mufs demnach schliefsen, dafs bei der Zerstörung des Ozons in diesem Falle aus einem Volumen Ozon das gleiche Volumen Sauerstoff entsteht. Man kann also das Ozonmolekül als $O_2 + n . O$ auffassen, wobei $n . O$ die oxydirend wirkenden Sauerstoffatome, die also $n . J$ entsprechen, bedeuten. Ladenburg setzt in seiner Berechnung willkürlich $n = 1$. Berücksichtigt man aber, dafs $n > 1$ sein kann, so ist die Berechnungsweise von Ladenburg nicht mehr zulässig. *Mr.*

Max Groeger. Ueber Dichte und Molekulargewicht des Ozons[2]. — Verfasser macht, ähnlich wie Staedel, darauf aufmerksam, dafs die Berechnung von Ladenburg einen Ueberlegungsfehler enthält. Aus den Versuchen von Ladenburg kann man nur schliefsen, dafs die ausgeschiedene Jodmenge proportional ist dem Dichteunterschied zwischen gewöhnlichem und ozonisirtem Sauerstoff, unabhängig vom Molekulargewicht des Ozons. *Mr.*

L. Troost. Ueber den Siedepunkt des flüssigen Ozons[3]. — Olszewski hat aus seinen Versuchen über das flüssige Ozon den Schlufs gezogen, dafs der Siedepunkt des Ozons etwa bei -106° liegen müsse. Die Messungen des Verfassers geschahen mittelst eines Thermoelementes, das durch Vergleich mit einem Wasserstoffthermometer bei verschiedenen Temperaturen geaicht wurde. Das Ozon wurde im Apparat von Berthelot erzeugt und dann in einem Bade von flüssigem Sauerstoff abgekühlt. Man erhielt so das Ozon in öligen Tröpfchen, die Glas nicht benetzen. Durch Herausziehen aus dem Kältebade fing das Ozon an zu sieden und bald war der Galvanometerausschlag constant, und zwar betrug die Siedetemperatur bei Atmosphärendruck -119°. *Mr.*

---

[1]) Ber. **31**, 3143—3144; vgl. vorsteh. Referat. — [2]) Ber. **31**, 3174—3176. — [3]) Compt. rend. **126**, 1751—1753.

Wasser. Wasserstoffsuperoxyd.

Berthelot. Ueber die Anfänge bei der Verbindung von Wasserstoff und Sauerstoff[1]). — Verfasser hat auf sehr exacte Weise, deren Versuchsanordnung genau beschrieben wird, über den Beginn der Verbindung von Wasserstoff und Sauerstoff ältere Angaben controlirt und eine grofse Reihe neuer Versuche angestellt. Bei gewöhnlicher Temperatur verbindet sich Wasserstoff und Sauerstoff weder für sich, noch bei Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln, wie BaO, KOH, P_2O_5, $ZnCl_2$. Ebenso wenig tritt diese Verbindung ein bei 100° oder bei der Temperatur des siedenden Anilins, 182°, auch nicht bei Gegenwart obiger Stoffe. Erst wenn man Knallgas für sich auf 280° erhitzt, wurde eine Volumverminderung beobachtet, die langsam mit der Zeit fortschritt. Es ergab sich aber ganz ähnlich wie bei den Versuchen von V. Meyer, dafs unaufgeklärte, wahrscheinlich von der Glassorte herrührende Einflüsse die Werthe aufserordentlich inconstant machten. Die Verdünnung scheint, so weit sich ergiebt, keinen wesentlichen Einflufs auszuüben. Die Gegenwart von gasförmigem Salzsäuregas oder von Borfluorid ergab bei niederen Temperaturen keine Beschleunigung, im Gegentheil scheint selbst bei 280° die Gegenwart dieser Substanzen hindernd zu wirken. Mit Schwefeldioxyd verbindet sich bei 280° nur der Sauerstoff und es entsteht auf Kosten des Glases Natriumsulfat. Ebenso wenig wurde mit P_2O_5 ein befriedigendes Resultat erhalten, bei höheren Temperaturen wurde hier der Sauerstoff absorbirt, wahrscheinlich befanden sich in dem Pentoxyd niedere Oxyde. Durch unaufgeklärte Ursachen explodirte in zwei Fällen die Mischung unter Feuererscheinung. Auch mit besonders im Sauerstoffstrome erhitztem Phosphorpentoxyd wurde keine beschleunigende Wirkung bemerkt. Concentrirte Schwefelsäure kann nicht als wasseraufnehmendes Mittel angewendet werden, da sie durch Wasserstoff bei höherer Temperatur reducirt wird. Dagegen tritt bei 250° bei Gegenwart von Baryumoxyd eine sehr weitgehende Verbindung ein, und zwar wird zunächst mehr Sauerstoff als Wasserstoff absorbirt, offenbar unter Bildung des Dioxyds, das seinerseits bei längerer Einwirkung durch Wasserstoff reducirt wird. Vielleicht ist das Dioxyd des Baryums ein Zwischenglied der Reaction und es erscheint möglich, mit einer kleinen Menge

[1]) Ann. chim. phys. [7] 13, 30—64.

Dioxyd sehr grofse Mengen Knallgas zur Reaction zu bringen. Aehnlich, nur träger, wirkt Aetzkalk. Beim Kaliumhydrat zeigt sich ebenfalls ein stärkeres Verschwinden des Sauerstoffs als des Wasserstoffs, gleichzeitig wird das Glas stark angegriffen. Die grüne Farbe an den angegriffenen Stellen deutet auf die Bildung von Manganaten. Verfasser führt auch hier die vermehrte Wasserbildung auf Peroxyde zurück, da er zeigen konnte, dafs feuchtes Glaspulver beim Erhitzen im geschlossenen Rohre Sauerstoff absorbirt. Bei gröfserem Ueberschufs von Wasserstoff soll dann das Peroxyd wieder zerstört werden. Verfasser vergleicht diese Wirkung der Oxyde mit der des Platins, das sich auch mit den Bestandtheilen des Gasgemisches für sich verbindet und so die Verbindung beider einleitet. *Mr.*

W. Spring. Ueber die Farblosigkeit einiger natürlicher Wässer[1]). — Da das reine Wasser eine natürliche blaue Färbung besitzt und suspendirte Körper, auch wenn sie selbst farblos sind, stets eine Verschiebung des Farbtones nach dem Gelbbraun hin bewirken, so müfste jedes Wasser entweder blau, grün, gelb oder braun gefärbt sein, niemals aber könnte eine *völlige Farblosigkeit* zu Stande kommen. Nun giebt es aber natürliche Gewässer, denen absolut jeder Farbton fehlt, wie der *Wetternsee* in *Schweden*, was übrigens schon von Berzelius hervorgehoben wird. Zur Erklärung dieser Erscheinung nimmt Spring nun an, dafs in den Gewässern sehr oft mikroskopische feste Theilchen von Hämatit, d. h. anhydrischem Eisenoxyd, aufgeschwemmt sind, deren orangerother Ton gerade dem Wasserblau complementär ist. Selbst bei äufserst geringer Concentration dieses Eisengehaltes können die Hämatittheilchen eine merkliche optische Wirkung ausüben, da in Folge ihrer feinen Vertheilung jeder durch das Wasser tretende Lichtstrahl oft von ihnen reflectirt wird. Ein Laboratoriumsversuch mit einer sehr verdünnten Hämatitsuspension bestätigte die Vermuthung. Die blaue Farbe des Wassers verschwand, ohne dafs ein anderer Farbton auftrat. Da der Hämatit ein aufserordentlich weit verbreitetes Mineral ist, so findet er sich fast in allen Gewässern und macht diese farblos, nur in den Gletscherbächen fehlt er und diese erscheinen darum schon bei einer Tiefe von 1 m deutlich blau. *R.*

W. Spring. Ueber den Einflufs der Eisenverbindungen und der Humusstoffe auf die Färbung des Wassers und über die Aus-

[1]) Belg. Acad. Bull. [3] 36, 266—276; Rec. trav. chim. Pays-Bas 17, 359—367.

fällung dieser Substanzen durch das Sonnenlicht[1]). — Das reine Wasser besitzt in genügend dicken Schichten eine ausgesprochen *blaue Färbung.* Sind jedoch fremde Substanzen darin suspendirt, so wird die Durchlässigkeit für blaue Strahlen behindert und es kommt eine grüne bis gelbbraune Farbe zu Stande. In den meisten natürlichen Wässern wird ein Einfluſs in dieser Hinsicht ausgeübt durch *Humussubstanzen* und durch die *Eisenoxydsalze,* oder, da dieselben in den hier nur in Betracht kommenden groſsen Verdünnungen vollständig hydrolysirt sind, durch das *colloïdale Ferrihydroxyd.* Um die Färbung des Wassers durch einen Gehalt an *Ferrihydroxyd* quantitativ zu studiren, stellte Spring *Ferrichlorid*lösungen von bekanntem Gehalt her. In 5 m langer Schicht erschien das Wasser bei der Concentration von 1 g Fe_2O_3 auf 10000 H_2O dunkelbraun, bei 1 : 2000000 gelb, 1 : 8000000 grasgrün, 1 : 18000000 blaugrün und erst bei 1 : 24000000 rein wasserblau. Es ist nun höchst auffallend, daſs *natürliche* Wässer mit viel stärkeren Eisengehalten geringere Gelbtönung zeigen als die Spring'schen Lösungen. Der Genfersee ist bei dem Gehalt 1:3000000 blau, nicht gelb, wie eine ebenso concentrirte Eisenlösung, die Maas ist bei 1:1500000 noch grün, das Meer bei Nizza sogar noch blau bei 1:150000. Noch stärkere, etwa die doppelte, Gelbtönung verursachen die *Humussubstanzen,* die allerdings wegen ihrer chemischen Unbestimmtheit nicht genau zu dosiren sind. Aber auch hier gilt für die natürlichen Wässer das Gleiche wie oben. Das Wasser der Maas sollte seinem Humusgehalte nach (1 : 9000 H_2O) tintenschwarz aussehen und doch ist es hellgrün. Diese scheinbare Abweichung der Theorie von der Beobachtung erklärt Spring dadurch, daſs die Ferriverbindungen und die Humussubstanzen sich gegenseitig chemisch beeinflussen. Die letzteren haben die Eigenschaft, besonders unter Einwirkung des Lichtes aus der Luft Sauerstoff zu absorbiren und dabei Säurecharakter anzunehmen, die humushaltigen Torfwässer zeigen deutlich saure Reaction. Auch dem Ferrihydrat entziehen sie den Sauerstoff und reduciren die gelben Eisenoxydsalze zu den grünen, für die Farbe des Wassers fast belanglosen Ferroverbindungen. Auſserdem bilden die *Humussäuren* mit dem Eisen unlösliche Salze und schlagen sich in dieser Form nieder. Die Ferrisalze können etwa ihr zehnfaches Gewicht an Humussubstanz ausfällen; wird die Eisenmenge zu groſs, so wird der Proceſs behindert, vermuthlich weil die Ferrisalze dann nicht genügend weit hydro-

[1]) Arch. sc. phys. et nat. [4] 5, 5—26.

lysirt sind. Eine Verdünnung beim Eintritt der Flüsse in Seen oder in das Meer wirkt also klärend auf das Wasser, auch ohne Zuthun der Meersalze, die im Gegentheil hinderlich sein sollen. Aluminium, Calcium, Baryum, Kupfer wirken ähnlich wie das Eisen, nur erheblich schwächer. Sehr wesentlich befördert wird der Procefs durch die Belichtung. Die Ausfällung ist bei hell scheinender Sonne stärker, das Wasser wird dann reiner blau, während bei trübem Wetter seine Farbe dem Gelb zuneigt. Die südlichen Gewässer sind darum tiefer blau als die der nördlichen Regionen. Die zunehmend blaue Färbung des Nils nach seiner Mündung zu soll ebenfalls auf der andauernden Lichtwirkung beruhen. Spring macht ferner darauf aufmerksam, dafs ganz im Einklang mit seiner Theorie stark mineralhaltige Wässer, wie die schwedischen Seen, fast keine Humussubstanzen und andererseits die humusreichen Torfwässer keine Mineralien enthalten. Die sich in der Natur findenden Eisenverbindungen (Ocker, Raseneisenstein) sind gewöhnlich stark mit Humusverbindungen durchsetzt. *R.*

Hans Koeppe. Reines Wasser, seine Giftwirkung und sein Vorkommen in der Natur [1]). — Reines Wasser ist ein Protoplasmagift. Der Grad der Reinheit wird durch seine Leitfähigkeit bestimmt. Nach einer kurzen Besprechung der Arbeiten von Kohlrausch und Nernst zur Darstellung von reinstem Wasser — durch Destilliren in Platingefäfsen oder Ausfrieren — theilt Verfasser die Leitfähigkeit einiger natürlich vorkommender Wässer von hoher Reinheit mit. — Auf der Giftwirkung des reinen Wassers beruht die Schädlichkeit des Gletscherwassers und des sogenannten Gasteiner „Giftbrunnens". *Op.*

H. Willemer. Ueber die Beschaffenheit des Isarwassers in Beziehung zu der Frage der Selbstreinigung der Flüsse [2]). — Aus der Untersuchung geht hervor, dafs trotz der Einführung der Abfallstoffe der Stadt München durch die seit 1892 eingerichtete Schwemmcanalisation in die Isar, eine Verunreinigung des Wassers derselben bei Landshut nicht mehr zu constatiren ist. *Op.*

R. Schorler. Die Bedeutung der Vegetation für die Selbstreinigung der Flüsse [3]). — Verfasser macht auf die grofse Bedeutung aufmerksam, die die chlorophyllhaltigen Wasserpflanzen für die Selbstreinigung der Flüsse besitzen, indem diese Pflanzen die Aufnahme von Luft durch Assimilation beschleunigen und den

---

[1]) Deutsche med. Wochenschr. 24, 624—626. — [2]) Forschungsber. über Lebensm. etc. 4, 319—329. — [3]) Ref. Chem. Centr. 69, I, 398.

Sauerstoff direct in das Wasser ausscheiden. Andere Pflanzen sind insofern wichtig, als sie die Fähigkeit organischer Nahrungsaufnahme besitzen. Verfasser schildert die diesbezüglichen Vegetationsverhältnisse der stark verunreinigten Luppe und Elster. *Op.*

Gustav von Rigler. Die chemischen und bacteriologischen Eigenschaften des Donauwassers oberhalb, innerhalb und unterhalb Budapest mit besonderer Berücksichtigung der Wirkung des Sonnenlichtes und des Absetzens auf die Selbstreinigung des Stromes [1]). — Verfasser zeigt, dafs das Donauwasser 12 km unterhalb des Einflusses der Budapester Abwässer seinen früheren Grad von Reinheit sowohl in chemischer wie bacteriologischer Hinsicht wieder erreicht hat. Die Selbstreinigung, bei der sowohl die keimtödtende Wirkung des Sonnenlichtes, wie das Absetzen der Verunreinigungen eine wichtige Rolle spielt, vollzieht sich in $3^1/_2$ Stunden. Dieses gute Resultat wird hauptsächlich dadurch erzielt, dafs die Abwässer nach der Mitte des Flusses geprefst werden und dort austreten, wodurch eine rasche Vermischung bewirkt wird. *Op.*

Forster. Ueber das Färben von Flufsläufen [2]). — Wenn es sich darum handelt, die etwaige Verbindung zweier Flufsläufe festzustellen, so empfiehlt es sich nach dem Verfasser, an Stelle des vielleicht für die Fische schädlichen Rhodanammonium zum Färben des Wasserlaufes Fluoresceïnkalium, das sogenannte Uraninkali, zu verwenden. Noch 15 mg des Farbstoffes in 1 cbm Wasser sind deutlich erkennbar. *Op.*

J. König, E. Haselhoff und R. Grofsmann. Neue Verfahren zur Reinigung von Schmutzwässern [3]). — In der Abhandlung werden folgende zur Abwässerreinigung empfohlene Verfahren besprochen: Das elektrische Reinigungsverfahren (von W. Webster und von E. Hermite), das Ferrozone-Polarite-Verfahren und das von W. J. Dibdin und von Schweder vorgeschlagene Verfahren der Reinigung durch Fäulnifs, Lüftung und Oxydation. Bei dem Websterverfahren, bei dem Eisenplatten als Elektroden verwendet werden, entsteht Ferrohydroxyd, welches fällend auf die Schwebestoffe wirkt; oxydirende Nebenwirkungen übt der Strom nicht aus. Hermite verwendet Platin- und Zink- oder Kohleelektroden; das frei werdende Chlor wirkt als solches oder als unterchlorige Säure desodorirend. Im Grofsen sind mit beiden Verfahren günstige

---

[1]) Math.-naturw. Ber. Ungarn **14**, 22—62; Ref. Chem. Centr. **69**, II, 445. — [2]) Zeitschr. f. öffentl. Chem. **4**, 172—173. — [3]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genufsm. **1**, 171—196.

Ergebnisse nicht erhalten worden. Nach dem Ferrozone-Polarite-Verfahren wird das Abwasser zunächst mit wechselnden Mengen schwefelsaurer Thonerde und schwefelsauren Eisenoxyds versetzt; das geklärte Wasser wird durch ein Filter von Sand und Polarite (im Wesentlichen Eisenoxyd) filtrirt. Nach den von den Verfassern angestellten Versuchen soll diese Art der Filtration keine Vorzüge gegenüber der Verwendung von Bodenerde oder Koks bieten. Dem von Dibdin und von Schweder empfohlenen Verfahren liegt der Gedanke zu Grunde, die organischen Stoffe durch eine erhöhte Mikrobenthätigkeit zu zerstören und zu mineralisiren, d. h. in Sauerstoffverbindungen überzuführen, welche nicht oder weniger schädlich sind für die Verunreinigung von Gewässern. Auch dieses Verfahren ist einer Prüfung unterzogen worden, deren Ergebnisse in der Abhandlung niedergelegt sind. Als Schlufsfolgerung finden die Verfasser, dafs das einzige Verfahren zur Reinigung von Spüljauche, welches bei richtiger Handhabung und bei Verhältnissen im Grofsen den relativ besten Erfolg haben kann und auch hat, die Bodenberieselung ist. *Smdt.*

Anton Proskowetz. Zur Frage der Abwässerreinigung[1]). — Das vom Verfasser in der Zuckerfabrik Sokolnitz (Mähren) eingeführte Reinigungsverfahren besteht darin, dafs die Abwässer durch einen geringen Kalkzusatz zunächst gründlich in Erdgruben sedimentirt werden. Auf einem hochdrainirten Felde, auf welches sie dann glangen, wird durch die atmosphärische Luft die Zersetzung der organischen Substanz eingeleitet. Hiernach kommt das Wasser auf ein Rieselfeld mit doppelter Drainage, d. h. die Drainröhren liegen im Boden unter einander 1 und $1^1/_2$ m unter der Erdoberfläche. Hier beginnt das Wasser zu faulen, so dafs durch einen nochmaligen Kalkzusatz die Verwesungsproducte fast ganz ausgeschieden werden. Das Wasser, das auf diese Weise fast 90 Proc. der durch Permanganat oxydirbaren Substanzen und 90 bis 95 Proc. des gesammten Stickstoffs verloren hat, wird darauf wieder in den Betrieb zurückgeführt. *Op.*

von Rosnowsky und Proskauer. Berichtigung und Untersuchung des Proskowetz'schen Abwässerreinigungsverfahrens bei den Zuckerfabriken zu Sadowa[2]). — Trotzdem in Sadowa bei dem Abwässerreinigungsverfahren der Zuckerfabrik zu grofse Kalkmengen benutzt werden, ist das gereinigte Wasser klar und farb-

[1]) Oesterr.-ungar. Zeitschr. Zuckerind. u. Landw. 26, 1045—1053; Ref. Chem. Centr. 69, I, 469—470. — [2]) Vierteljahrsschr. f. ger. Med. u. öffentl. Sanitätsw. 16, Suppl.-Heft, 54—98.

los, besitzt jedoch wegen des starken Kalkzusatzes und wegen der mangelhaften Beschaffenheit der für die Entfernung des Kalkes bestimmten Rieselfelder eine schwache alkalische Reaction. Auch riecht es etwas nach Ammoniak. Durch das Verfahren werden nach den Versuchen der Verfasser 96,7 Proc. der stickstoffhaltigen organischen Substanz entfernt und die Oxydirbarkeit zeigt sich gegenüber den ursprünglichen Abwässern um 92,3 Proc. vermindert. Daher können diese Abwässer unbedenklich in öffentliche Wasserläufe eingeleitet werden. Aehnlich waren die Verhältnisse in Sokolnitz, wo ebenfalls die Abwässer der dortigen Zuckerfabrik nach dem Verfahren von Proskowetz gereinigt werden. *Op.*

Schmidtmann, Proskauer, Elsner, Wollny und Baier. Bericht über die Prüfung der von den Firmen Schweder u. Co. und E. Merten u. Co. bei Grofs-Lichterfelde errichteten Versuchsreinigungsanlage für städtische Spüljauche seitens der hiermit betrauten Sachverständigencommission [1]). — Das Grundprincip des Verfahrens ist, die organischen Stoffe durch Fäulnifs und Verwesung zu beseitigen. Aus einem als Schlammfang dienenden Vorraume gelangen die Abwässer in einen gröfseren Raum, in dem namentlich unter der Einwirkung von anaëroben Bacterien sowohl die Schlammbestandtheile als auch die gelösten organischen Stoffe so weit wie möglich aufgezehrt werden sollen. Hierauf werden die Abwässer durch eine Lüftungsanlage auf aus Kies und Koksklein bestehende Filter geleitet. Hier bleiben die Wässer 24 Stunden, wobei der Fäulnifsprocefs zu Ende gehen soll. Nach den Versuchen der Verfasser ergiebt sich in den nach diesem Verfahren gereinigten Abwässern eine Abnahme der Oxydirbarkeit um 40 Proc., des gesammten Stickstoffs um 50 bis 60 Proc., des NH_3–N um 75 Proc., und eine Neubildung von Nitrit- und Nitratstickstoff um 20 bis 25 Proc. Es ist jedoch die quantitative Leistungsfähigkeit der Anlage sehr gering. *Op.*

Proskauer und Elsner. Ueber die hygienische Untersuchung des Kohlebreiverfahrens zur Reinigung von Abwässern auf der Klärstation in Potsdam [2]). — Das Kohlebreiverfahren, nach dem in Potsdam täglich 4000 cbm Abwässer gereinigt werden, besteht darin, dafs feinst vermahlene Braunkohle oder Torfmoorerde mit den Wässern innig vermischt und darauf durch Zusatz eines Eisensalzes Niederschläge gebildet werden, die die Abwässer klären. Die Beseitigung der Niederschläge erfolgt in den Rothe-

[1]) Vierteljahrsschr. f. ger. Med. u. öffentl. Sanitätswesen 16, Suppl.-Heft, 99—126. — [2]) Daselbst, S. 157—162.

schen Klärthürmen. Der Betrag an oxydirbaren Stoffen wurde um 85 Proc., an stickstoffhaltigen Substanzen um 80 Proc. herabgesetzt. Die Desinfection der Abwässer gelingt mit 0,012 bis 0,015 Prom. einer 30 Proc. Chlorkalk haltenden Lösung nach zehn Minuten langer Einwirkung. *Op.*

Julius Wolfmann. Zur Abwässerreinigung [1]). — Wie aus den Analysen des Verfassers über die Beschaffenheit gereinigter und ungereinigter Abwässer einer Strontianraffinerie, die ihre Abwässer nach dem Verfahren von Liesenberg behandelt, hervorgeht, wird hierdurch das Wasser ausgezeichnet gereinigt. Erst nach längerer Zeit beginnt in dem so gereinigten Wasser eine Entwickelung von Organismen, wahrscheinlich weil durch das Verfahren von Liesenberg der Stickstoffgehalt des Wassers nicht verringert wird. Zur Beseitigung dieses Uebelstandes wird im Abwasser mit Superphosphat ein Niederschlag von Calciumsulfat und -phospat erzeugt, der dann durch Kalkmilch wieder ausgefällt wird. Der so erzeugte Schlamm ist als Düngemittel äufserst werthvoll. Nachtheile dieser letzteren Reinigung sind die bedeutenden Kosten und die nachträglich stattfindenden krystallinischen Ablagerungen von Gyps aus gereinigten, in die Flufsläufe eingetretenen Abwässer. *Op.*

Dunbar und Lion. Beitrag zur Frage über die Desinfection städtischer Abwässer [2]). — Die bereits von Proskauer festgestellte Thatsache, dafs bereits geklärte Abwässer durch weit geringere Chemikalienzusätze zu desinficiren sind, als nicht gereinigte Abwässer, können die Verfasser bestätigen. Intensiver als Kalkhydrat wirkt Chlorkalk, von dem 1 Thl. auf 20000 Thle. der Hamburger Siele zugesetzt so energisch einwirkten, dafs nach vier Stunden die Desinfection eine vollständige war. *Op.*

Dunbar und E. Orth. Versuche zur Enteisenung von Brunnenwasser [3]). — Verfasser haben die verschiedenen Verfahren zur Enteisenung von Brunnenwasser einer vergleichenden Untersuchung unterzogen, wobei sie ihr Hauptaugenmerk darauf richteten, ein Verfahren zu finden, welches für die ärmeren Klassen der Landbevölkerung in kleineren Haushaltungen anwendbar sein soll. Verfasser empfehlen die Methode von Kröhnke, und zwar, um gleichzeitig die Härte des Wassers zu verringern, in der Art,

[1]) Oesterr.-ungar. Zeitschr. Zuckerind. u. Landw. 26, 1054—1061; Ref. Chem. Centr. 69, I, 470. — [2]) Vierteljahrsschr. f. ger. Med. u. öffentl. Sanitätswesen 16, Suppl.-Heft, 126—156. — [3]) J. f. Gasbel. 41, 285—289; Ref. Chem. Centr. 69, II, 55.

dafs das durch eine Pumpe in ein Reservoir geförderte Wasser mit Kalk und Eisenvitriollösung versetzt, dann eine halbe Stunde stehen gelassen und darauf filtrirt wird. Filtrirt man das Wasser sofort nach dem Zusatze von Kalk und Eisenvitriol, so ist zwar die Enteisenung vollständiger, aber die Härte wird nur wenig herabgesetzt. *Op.*

N. R. C. A. van Pluijm. Enteisenung von Trinkwasser[1]. — Da das Verfahren von Lübbert, der Tricalciumphosphat verwendet, in der von ihm vorgeschlagenen Form zur Bewältigung grofser Wassermengen ungeeignet ist, weil das sich amorph abscheidende Ferrohydrocarbonat bald eine schwer durchlässige Schicht bildet, so schlägt Verfasser folgendes Verfahren vor: Bimssteinstücke werden mit Natriumphosphat, dann mit Chlorcalcium durchtränkt, mit Ammoniak versetzt und ausgekocht. Hierdurch wird das Phosphat in einer grofsen Oberfläche und in einem grobkörnigen Material der Einwirkung des Wassers ausgesetzt. *Op.*

U. Antony. Beobachtungen über Trinkwässer, die durch Bleiröhren geflossen sind[2]. — Von Trinkwässern wird unter allen Umständen Blei gelöst, und zwar um so mehr, je ärmer das Wasser an Salzen vorher war. Auffallend ist es, dafs Wässer, die in Folge von Gypsgehalt eine grofse bleibende Härte besitzen, mehr Blei lösen, als Wässer, die eine grofse verschwindende Härte in Folge von Calciumcarbonat besitzen. Die geringste Menge Blei wird von alkalisch reagirenden Wässern aufgenommen. — Bleiröhren können überall da ohne Schaden verwendet werden, wo das Wasser krustenbildend wirkt. *Mr.*

P. Guichard. Reinigung des Trinkwassers[3]. — Verfasser beschäftigt sich in seiner Arbeit vor Allem mit dem Verfahren von Girard und Bordas[4], die dem zu reinigenden Wasser Calciumpermanganat zusetzen und es über Thierkohle filtriren. Die Thierkohle oder vielmehr die in ihr vorhandenen Substanzen wirken reducirend, der Zusatz von niederen Manganoxyden erscheint daher nicht nöthig. Um die letzten Spuren des Calciumpermanganats zu zerstören, wird das hellrosa gefärbte Wasser über metallisches Eisen geleitet. Eisen reducirt, so lange es rostfrei ist, nur sehr langsam, erst wenn sich mehr Eisenoxyd gebildet hat, geht die Reduction genügend schnell von Statten. *Mr.*

---

[1]) Nederl. Tijdschr. Pharm. 10, 99—103. — [2]) Gazz. chim. ital. 28, II, 135—139. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 19, 588—592. — [4]) Compt. rend. 120, 689; JB. f. 1895, S. 495.

Adolph Schröder. Verfahren zur Abscheidung der Erdalkaliverbindungen aus Wasser. [D. R.-P. Nr. 97097[1]).] — Das zu reinigende Wasser wird der gleichzeitigen Einwirkung von Soda und Magnesia ausgesetzt. Ein Ueberschufs an letzterer schadet nicht, wie das bei der bekannten Anwendung von Aetzkalk der Fall ist. Die freie und die halb gebundene Kohlensäure des Wassers wird rasch und vollständig absorbirt, so dafs die Kesselwände nicht rosten. *Op.*

Franz Blatz. Ueber die Wirkung des Natriumsuperoxydes als Desinficiens für Trinkwasser[2]). — Da Wasserstoffsuperoxyd nur in relativ verdünntem Zustande im Handel vorkommt, empfiehlt Verfasser das Natriumsuperoxyd als Desinficiens für Trinkwasser. Giebt man zu Wasser Natriumsuperoxyd, so entsteht Natronlauge, die die kohlensauren Salze ausfällt und dem Wasser einen laugenhaften Geschmack verleiht. Um dies zu verhindern, setzt Verfasser dem Wasser die äquivalente Menge Citronensäure zu. Aus den Versuchen ergiebt sich, dafs Natriumsuperoxyd, sehr stark bacterienhaltigem Wasser im Verhältnifs 1 : 1000 zugesetzt, dieses bei einer Einwirkungsdauer von 24 Stunden sicher von Keimen befreit. *Op.*

J. S. Makin. Ueber die Zusammensetzung des Atlantischen Oceans[3]). — Während einer Reise vom Kap nach England hat Verfasser täglich Untersuchungen des Meerwassers vorgenommen. Als Mittelwerthe dieser Zahlen ist folgendes Resultat anzusehen: In 1000 g befanden sich Chlornatrium 27,059, Chlorkalium 0,766, Chlormagnesium 3,666, Magnesiumsulfat 2,296, Calciumsulfat 1,406, Magnesiumbromid 0,029, Calciumcarbonat 0,033. *Op.*

B. Hirsch und P. Siedler. Die Fabrikation der künstlichen Mineralwässer und anderer moussirender Getränke. Mit 103 eingedruckten Abbildungen. Dritte, neu bearbeitete Auflage. 8°. XII u. 393 S. Braunschweig, Friedr. Vieweg u. Sohn, 1897. Preis 8 Mark. — Das Buch bringt eine hauptsächlich für den Praktiker bestimmte Beschreibung der maschinellen und chemischen Wege, die bei der Darstellung der künstlichen Mineralwässer eingeschlagen werden. Auch für weitere Kreise wichtig ist die Zusammenstellung von Analysen einer grofsen Anzahl der wichtigsten natürlichen Mineralwässer. Ueberall merkt man dem Buche an, dafs die Vorschriften nicht auf dem Papier ersonnen, sondern der Praxis entnommen sind und ihr werthvolle Dienste leisten müssen. Bei der Angabe der Analysenzahlen benutzen die Ver-

---

[1]) Patentbl. 19, 342. — [2]) Apoth.-Zeitg. 13, 728—729. — [3]) Chem. News 77, 155—156, 171—172.

fasser, trotzdem sie die Vorzüge der Angabe nach Ionen würdigen, noch die willkürliche Zusammenstellung von Säuren und Basen zu Salzen. Die Umrechnung der Analysenergebnisse auf die zur Nachahmung anzuwendenden Salze, die ja nicht immer die gleichen sein können, wie die von dem Analytiker als im Wasser vorhanden angenommenen Salze, wird erläutert. Sie erscheint aber gegenüber der Umrechnung aus Ionenconcentrationen in Grammäquivalenten im Liter weitaus unbequemer. In den meisten Fällen wird freilich von dem Fabrikanten die Umrechnung nicht erst vorgenommen werden, sondern es werden die Recepte benutzt werden, die die Verfasser selbst den Analysenergebnissen beifügen. Aber wo diese Recepte nicht genügen, würde die wissenschaftlich richtigere Methode auch praktisch vortheilhaft sein. *Bdl.*

C. G. Moor. Analyse von Abwässern und Reinheitsnormen für Abwässer[1]). — Verfasser versucht Regeln aufzustellen für die Untersuchung von Abwässern und den Abflüssen aus den Wasserreinigungen. In der ausführlich wiedergegebenen Discussion wird ganz allgemein hervorgehoben, wie schwierig es ist, solche Regeln aufzustellen und wie oft Localursachen jede derartige Regel werthlos machen. *Mr.*

S. Rideal. Reinheitsconstanten für Abwässer[2]). — Die Ausführungen des Verfassers beziehen sich auf die in England sehr häufig angewendete bacterielle Reinigung der städtischen Abwässer. Um zu erfahren, wie weit die Reinigung fortgeschritten ist, kann man folgendes Rückstandsverhältnifs aufstellen:

$$R = \frac{N \times 100}{Cl}.$$

Hier bedeutet N den Gesammtstickstoff und Cl den Chlorgehalt. Da Cl bei fortschreitender Reinigung constant innerhalb enger Grenzen bleibt, sinkt N in Folge fortlaufender Bildung von Stickstoff und Stickoxydul immer weiter und giebt daher einen gewissen Anhalt für die eingetretene Reinigung. Ist der Schmutz in sehr viel Wasser vertheilt und ist W die Chlormenge des Wassers, so schreibt man die Formel zweckmäfsig:

$$R = \frac{N \times 100}{Cl - W}.$$

Ueberdies kommt für die weitere Beurtheilung die Verbindungsform des Stickstoffs sehr in Betracht, insbesondere deshalb, weil in Gegenwart von Bacterien die Nitrate und Nitrite stark oxydirend

---

[1]) Analyst 23, 193—209. — [2]) Chem. News 78, 173—175.

wirken. Fernerhin kommt die Menge des in dem Wasser verfügbaren Sauerstoffs in Betracht. Bezeichnet man mit X die Menge der in 100 Liter enthaltenen Suspensionen, mit O die freie Sauerstoffmenge in 1 hl, S die Anzahl Hektoliter Abwasser pro Minute, M die Menge der nach der Permanganatmethode zur Oxydation der organischen Substanz in 100 Liter benöthigten Menge Sauerstoff nach Abzug der für die Nitrite benöthigten, so erhält man die Formel $X \,.\, O = CMS$. Man kann nach dieser Formel leicht berechnen, ob die verfügbare Menge des Sauerstoffs hinreicht, um die Reinigung zu bewerkstelligen. Ist weniger vorhanden, so kann die Ablassung des Schmutzwassers in Flüsse nicht zugegeben werden. Will man den Sauerstoff der Nitrate berücksichtigen, indem man annimmt, dafs N_2O_5 in N_2O übergeht, so erhält die Formel die Gestalt: $X.O = C(M - N)S$. Verfasser zeigt die Anwendbarkeit der Formel an verschiedenen Beispielen. *Mr.*

W. Mcd. Mackay und R. E. Middleton. Colorimetrische Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffs[1]. — Das Verfahren beruht darauf, dafs man die Bräunung des Versuchswassers mit Pyrrogallat vergleicht mit luftfreiem Wasser derselben Herkunft, das so lange mit bekannten Luftmengen geschüttelt wird, bis die gleiche Bräunung eingetreten ist. Der Versuch wird in einem kleinen näher beschriebenen Apparate ausgeführt. *Mr.*

G. W. Chlopin. Eine neue Methode zur Bestimmung des Sauerstoffs in Gasgemischen durch Titration[2]. — Verfasser theilt eine genaue Anweisung zur Anwendung der L. Winkler'schen Methode[3] mit. Die Bestimmung geschah in 150 ccm fassenden Flaschen mit doppelt durchbohrten, mit Glasröhren versehenen Gummistopfen, welche jedoch beim genauen Arbeiten durch Glasstopfen ersetzt werden müssen. Das Manganchlorür und die Kalilauge wurden zu je 15 ccm durch eine bis zum Boden gehende Glasröhre eingeführt, und alsdann nach Verschlufs kräftig umgeschüttelt. Die volle Absorption erfolgt nach vier bis fünf Stunden und läfst sich an der gelbbraunen Farbe des Niederschlages erkennen. Verfasser zeigt, dafs die Fehler des Verfahrens auf sehr geringe Gröfsen reducirt werden können. Die ausgeführten Analysen des Sauerstoffgehaltes in der Luft stimmen mit den von verschiedenen Autoren gefundenen Werthen sehr gut überein. *Tit.*

[1]) Chem. Soc. Ind. J. **17**, 1127—1128. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. **30**, 750—760. — [3]) Ber. **21**, 2843 u. **22**, 1764; JB. f. 1888, S. 2525; f. 1889, S. 2322.

G. W. Chlopin. Weitere Untersuchung über die Methoden zur Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffs[1]. — Im Anschlufs an eine frühere Untersuchung[2]) hat Verfasser das Winkler'sche Verfahren weiter geprüft und findet, dafs die Temperatur nur geringen Einflufs auf die Resultate des Verfahrens hat. Nicht nur bei Anwesenheit von 0,1 mg N_2O_3, wie Winkler vorschlägt, sondern auch, wenn nur Spuren von N_2O_3 vorhanden sind, ist die Reihenfolge der Reagentien (zuletzt Jodkalium) von Wichtigkeit. Die Bestimmung des Sauerstoffs durch Titration mit hydroschwefligsaurem Natrium und Indigo nach dem Vorschlage von Schützenberger und Risler giebt bei einem Gehalt bis zu 5,5 Proc. Sauerstoff die gleichen Resultate wie das Winkler'sche Verfahren. Abgesehen davon, dafs die Methode wegen der Unbeständigkeit des Titers einer Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium unbequem ist, wird die Methode durch die Umständlichkeit in der Handhabung der Apparate zeitraubend. Die Bestimmung mit Ferrosalz in alkalischer Lösung, wie Mohr-Levy vorgeschlagen haben, giebt völlig unbrauchbare Resultate. *Op.*

Albert Lévy und Félix Marboutin. Die Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffs[3]. — Gelegentlich einer Controverse mit Sokoloff präcisiren Verfasser ihre Methode wie folgt. Das zu untersuchende Wasser wird kalialkalisch gemacht und mit einer Lösung von Mohr'schem Salz versetzt, man erhält dann eine der Menge des gelösten Sauerstoffs entsprechende Menge Eisenoxyd. Säuert man nun an, so kann man den Rest des Oxydulsalzes mit Permanganat titriren. *Mr.*

F. P. Dunnington. Sammler für Ammoniakdestillationen aus Wasser[4]. — Bei der Bestimmung von freiem und gebundenem Ammoniak in Wasser kommt es darauf an, die 50 ccm fassende Vorlage für jede Probe zu wechseln. Verfasser benutzt hierzu eine Wippe aus Holz, auf welcher zwei Reagensgläser, die eine 50 ccm Marke haben, befestigt sind. Der Apparat ist so ausgeglichen, dafs, wenn in das eine Reagensglas 50 ccm eingetropft sind, sich dasselbe umlegt und das zweite Reagensglas unter dem Kühlerabflusse steht, so dafs dieses gefüllt wird und so weiter. *B.*

Lucien Robin. Methode zur Bestimmung der Nitrite im Wasser[5]. — Unklares Wasser wird filtrirt, gefärbtes durch Zu-

---

[1]) Arch. Hyg. 32, 294—309. — [2]) JB. f. 1896, S. 2069. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 19, 149—151. — [4]) Amer. Chem. Soc. J. 20, 286—287. — [5]) J. Pharm. Chim. [6], 7, 575—577.

satz von Aluminiumsulfalt und Soda entfärbt. Von diesem werden dann 100 ccm mit 2 ccm Eisessig versetzt und destillirt. 50 ccm dieses Wassers werden unter erneutem Zusatz von 2 ccm Eisessig mit 2 ccm einer 20 proc. Jodkaliumlösung versetzt und nach einer Stunde mit einer $^1/_{200}$ normalen Thiosulfatlösung titrirt. Die dem verbrauchten Thiosulfat entsprechenden Mengen Nitrit können dann aus einer empirischen Tabelle abgelesen werden. Ist Schwefelwasserstoff vorhanden, so wird dieser durch Zusatz von etwas schwefelsaurem Silber entfernt. *Mr.*

G. Woodmann. Eine Methode zur Bestimmung der organischen Substanz im Wasser[1]). — Verfasser gründet seine Methode auf Beobachtungen von Barus[2]), dafs stickstofffreie organische Substanzen von Chromsäure weit vollständiger angegriffen werden als von Permanganat. Er läfst daher sowohl Permanganat als auch Chromsäure auf das zu untersuchende Wasser einwirken und erhält so aus den Zahlen für den verbrauchten Sauerstoff einen Oxydationsquotienten, der bei den einzelnen Wässern ziemlich constant bleibt, so lange nicht eine tiefgreifende Veränderung in der Zusammensetzung der organischen Substanz des Wassers eintritt. Man ist auf diese Weise in der Lage, den Einbruch von fremden, oft schädlichen Wässern zu erkennen. *Mr.*

J. Carter Bell. Die Sauerstoffprobe für Schmutz und Abwässer, wie sie im Laboratorium des Mersey- und Irwell-Commitee ausgeführt wird[3]). — Es handelt sich in der Arbeit um eine Controverse zwischen dem Verfasser und einem Vereinslaboratorium, die die Art der Sauerstoffprobe mit Permanganat bei Schmutz und Abwässern betrifft. Es zeigt sich hier wieder, wie grofs gerade in Bezug auf die Bestimmung der organischen Substanz im Wasser die Verwirrung unter den Analytikern ist. *Mr.*

J. Carter Bell. Die Sauerstoffprobe für Schmutz und Abwässer, wie sie im Laboratorium des Mersey-Irwell-Commitee ausgeführt wird[4]). — Die Arbeit enthält die Discussion zu der vorstehenden. Von allen Betheiligten wird die Wichtigkeit betont, die die Zeitdauer des Erhitzens bei der Permanganatprobe besitzt. Wenn man im Allgemeinen auch sagen kann, dafs der bei kurzem Erhitzen — drei Minuten — aufgenommene Sauerstoff als leicht verderbender organischer Substanz entsprechend und der nach langer Zeit — drei bis vier Stunden — aufgenommene als der widerstandsfähigen organischen Substanz entsprechend angenommen

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 20, 497—501. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 14, 83. — [3]) Daselbst 17, 11—13. — [4]) Daselbst, S. 425—430.

werden kann, so mufs man doch noch andere Datenbestimmung des freien und Albuminoidammoniaks u. s. w. zu Hülfe nehmen, um sich vor groben Fehlern zu sichern. Vor allen Dingen erscheint die Aufstellung einer Einheitsmethode als unbedingt nöthig. *Mr.*

A. Cavalli. Ueber ein empfindliches Reagens zur Bestimmung der Alkalinität der Trinkwässer [1]). — Zu diesem Zwecke verwendet Verfasser eine 1 proc. Lösung von Toluylenroth (salzsaures Dimethyldiamidotoluylphenazin). Toluylenroth färbt ein schwach alkalisches Wasser anfangs orangegelb, dann blafsroth. In $^1/_{100000}$ Alkalicarbonat ist es noch empfindlich. *Op.*

Lucien Robin. Gleichzeitige mafsanalytische Bestimmung von Schwefelsäure und Kalk im Wasser [2]). — Verfasser bestimmt einmal die Schwefelsäure, indem er eine bekannte Menge Baryumchlorid hinzufügt, dann mit einer bestimmten Menge Chromsäurelösung versetzt, filtrirt und den Ueberschufs mit Ferrosulfat und Kaliumpermanganat bestimmt. Der Kalk wird als Oxalat gefällt und die Oxalsäure titrimetrisch bestimmt. *Mr.*

Thos. B. Stillmann. Schema zur Schnellanalyse von Kesselspeisewässern auf Kesselsteinbildner [3]). — Der Abdampfrückstand wird bestimmt und dann mit 50 proc. Alkohol ausgezogen. Der Rückstand besteht aus den Kesselsteinbildnern und kann wie üblich untersucht werden. Ein Anhalt, ob Sulfate oder Carbonate vorliegen, bietet das Aussehen der Niederschläge. Sulfate geben harte compacte Niederschläge, Carbonate lockere. Bei einer solchen Art von Analysen ist es zu verwundern, warum Verfasser sich überhaupt noch die Mühe macht, zu wägen. *Mr.*

G. Romijn. Zur hygienischen Untersuchung des Meerwassers [4]). — Verfasser giebt zunächst eine ausführliche Uebersicht aller Arbeiten, welche die Untersuchung von Meerwasser zum Gegenstande haben und bespricht die nachzuweisenden Beimischungen, die hauptsächlich aus Ammoniak, salpetriger Säure, Salpetersäure, organischen Substanzen und grofsen Mengen organisch gebundenen Stickstoffs bestehen. Wo Verunreinigungen vorliegen, wird meist ein niedriges specifisches Gewicht festgestellt werden. Zur Bestimmung der Oxydirbarkeit mit Permanganat sind nur die Methoden von Tidy und von Schulze verwendbar, die keinen Verlust an verfügbarem Sauerstoff durch Entweichen von oxydirenden Substanzen auftreten lassen. Bei der Methode

[1]) Rev. intern. falsif. 11, 98; Ref. Chem. Centr. 69, II, 309. — [2]) J. Pharm. Chim. [6] 7, 283—286. — [3]) Chem. News 78, 319—320. — [4]) Ber. deutsch pharm. Ges. 8, 386—400.

des ersteren ist zu berücksichtigen, dafs Brom frei wird und dadurch ein gröfserer Sauerstoffverbrauch bedingt wird. Bei der Bestimmung des Ammoniaks gelang es Verfasser nicht, nach dem Ausfällen der alkalischen Erden durch Natriumhydroxyd und Natriumcarbonat eine Lösung zu erhalten, die mit Nefsler's Reagens eine klare Lösung gab. Er verfährt daher folgendermafsen. In die Nefslerröhre giebt er etwa 2,5 Kaliumnatriumtartrat, dafs vom Krystallstaub durch Sieben befreit ist. Durch Umschütteln wird das Salz gelöst und dann mit acht Tropfen einer 30proc. Natronlauge versetzt. Wenn jetzt 2 ccm von Nefsler's Reagens zugesetzt werden, so erhält man bei nicht zu grofsem Ammoniakgehalt eine klare Lösung, die sich bequem colorimetrisch mit einer Ammoniumchloridlösung, der etwa 0,5 Seignettesalz und einige Tropfen Natronlauge zugesetzt sind, vergleichen läfst. Salpetrige Säure kommt normal im Meerwasser nicht vor, wenigstens nicht im Oberflächenwasser der Nordsee. Nach starken Regengüssen kann sie aber gelegentlich darin nachgewiesen werden. Die empfindlichste Reaction zu ihrer Erkennung ist die mit Jodkaliumstärke nach Trest. Die Jodkaliumstärkelösung wird durch Kochsalzzusatz haltbar gemacht. Für die colorimetrische Bestimmung zieht Verfasser die Reaction von Griefs vor. — Zur Bestimmung des organisch gebundenen Stickstoffs kocht Verfasser 25 ccm des zu untersuchenden Wassers mit 5 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 Volumen concentrirte Säure auf 3 Volumen Wasser) in einem Kolben ein, wodurch die organische Substanz zerstört wird. Nach Verdünnen mit Wasser wird das Ammoniak mit Nefsler's Reagens bestimmt. *Op.*

Wilhelm Nagel. Ueber Wasserstoffsuperoxyd[1]). — Verfasser stellt sich aus den unreinen Präparaten des Handels eine concentrirte Wasserstoffsuperoxydlösung dar, indem er das unreine Präparat mit Aether ausschüttelt, worin sich das Wasserstoff superoxyd leicht löst, und dann den Aether abdestillirt. Er erhält so eine concentrirte, chemisch reine Wasserstoffsuperoxydlösung, die vor Licht geschützt und an einem kühlen Orte aufbewahrt, ziemlich lange haltbar bleibt. *Op.*

F. Haber und S. Grinberg. Ueber elektrolytische Wasserstoffsuperoxydbildung. Notizen zur Elektrolyse der Salzsäure[2]). — Die Verfasser hatten aus ihren Versuchen bei der Elektrolyse von Salzsäure[3]) auf eine anodische Wasserstoffsuperoxydbildung

[1]) Pharm. Zeitg. **43**, 556. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. **18**, 37—47. — [3]) Dieser JB., S. 376, 377.

geschlossen, aber wie sich nunmehr herausstellt, irrthümlich; dennoch halten die Verfasser an der Möglichkeit der anodischen Superoxydbildung fest, sehen nur ihre früheren Versuche nicht mehr als direct beweisend an. In einer Nachschrift wird eine Auseinandersetzung von Mifsverständnissen zwischen Haber und und Oettel in Betreff der Elektrolyse von Chloriden gegeben. *Bs.*

Percy H. Walker. Einige Anwendungen des Hydroperoxyds in der quantitativen Analyse[1]). — Titan bleibt bei Gegenwart von viel Hydroperoxyd auf Zusatz von Ammoniak gelöst, während Eisen quantitativ gefällt wird. Diese Thatsache läfst sich zur Trennung beider Elemente verwenden, nur mufs der Eisenniederschlag mehrmals wieder gelöst und von Neuem aus stark hydroperoxydhaltiger Lösung gefällt werden. Aus den vereinigten Filtraten fällt das Titan beim Einkochen als $Ti(OH)_4$. Ebenso läfst sich das Eisen aus uranhaltigen Lösungen, die viel Wasserstoffsuperoxyd enthalten, durch Natronlauge ausfällen, während Uran vollkommen gelöst bleibt. Auch Zirkon läfst sich auf diese Weise von Uran trennen. *Mr.*

Carl E. Smith. Vergleichung der Genauigkeit der titrimetrischen und gasometrischen Methoden zur Bestimmung von Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart verschiedener Präservativmittel[2]). — Die gasometrische Permanganatmethode ist völlig unbrauchbar. Die titrimetrische Permanganatmethode liefert gute Resultate, wenn als Verunreinigungen nur die Mineralsäuren oder deren Salze vorhanden sind. Bei Anwesenheit von organischen Substanzen (Glycerin, Borglycerin, Aether oder Salicylsäure) ist sie ebenfalls zu verwerfen. Sind gar keine Präservativmittel vorhanden, so ist die Hypochloritmethode von Dott verwendbar, $Ca(ClO)_2 + 2H_2O_2 = 2O_2 + CaCl_2 + 2H_2O$. Als beste Methode, die in allen Fällen rasch zum Ziele führt, empfiehlt Verfasser die Thiosulfatmethode, $H_2O_2 + 2KJ + H_2SO_4 = J_2 + K_2SO_4 + 2H_2O$. *Op.*

G. Erlwein und Th. Weyl. Die Unterscheidung von Ozon, salpetriger Säure und Wasserstoffsuperoxyd[3]). — Verfasser haben die Beobachtung gemacht, dafs sowohl die alkalischen Lösungen als auch die Lösung des salzsauren Salzes vom m-Phenylendiamin sich durch Ozon sehr schnell burgunderroth färben. Die Verwendung alkalischer Lösungen erlaubt demnach eine Unterscheidung des Ozons von Wasserstoffsuperoxyd und salpetriger Säure,

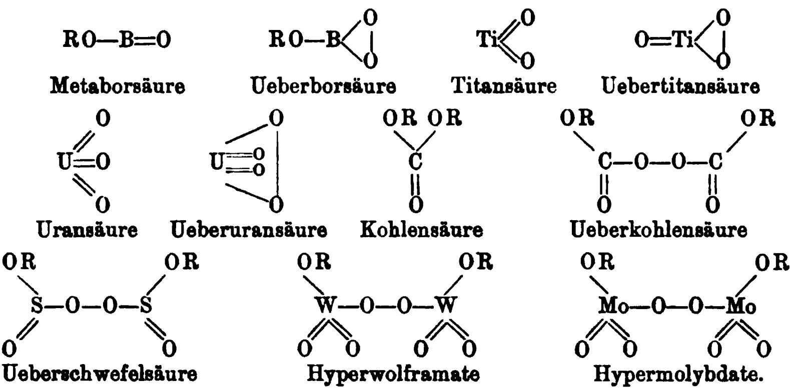
[1]) Amer. Chem. Soc. J. 20, 513—515. — [2]) Amer. J. Pharm. 70, 225—234. — [3]) Ber. 31, 3158—3159.

die bei der Ozonisirung von atmosphärischer Luft leicht auftreten. Aehnlich wie m-Phenylendiamin wirken die o- und die p-Verbindung. Zur praktischen Verwendung kommt eine Lösung von 0,1 bis 0,2 g salzsaures m-Diamin in 90 ccm H_2O und 5 ccm 5 proc. Natronlauge. 25 ccm dieser Lösung wurden von 0,08 mg Ozon in fünf Secunden gelbbraun gefärbt. Durch Reductionsmittel verschwindet die Färbung, kehrt aber beim Stehen an der Luft wieder. *Mr.*

P. Melikoff und L. Pissarjewsky. Hyperoxyde [1]. — 1. Die Hyperoxyde der Säuren, die sogenannten Uebersäuren, haben die Fähigkeit, mit Metallhyperoxyden gewisse salzartige Verbindungen einzugehen, deren Beständigkeit mit der Gröfse des Atomgewichtes des die Uebersäure bildenden Elementes, d. h. mit abnehmender Acidität, wächst. Die Thatsachen stimmen mit den von Piccini bei der Untersuchung der Fluoxypermolybdate [2]) und Fluoxyperwolframate [3]) gefundenen überein, wie auch mit Wiede's Untersuchungen [4]), nach welchen der Ueberchromsäure die Formel CrO_4 zukommt. Es wurden Verbindungen der Uebersäuren von Uran, Wolfram, Molybdän und Titan dargestellt. Zur Beantwortung der Frage, ob diese Producte salzartiger Natur sind, wurde das Verhalten der löslichen Verbindungen der Ueberuransäure zu Aluminiumoxydhydrat, das der unlöslichen zu Kohlensäure studirt. Das Natrium- und Lithiumsalz, $(Na_2O_2)_2.UO_4$ und $Li_2O_2.(UO_4)_2$, zerfielen dabei in Metallhyperoxyd und Ueberuransäure, die unlöslichen Baryumsalze $(BaO_2)_2.UO_4$ und $BaO_2.(UO_4)_2$ wurden durch Kohlensäure in Baryumcarbonat, Wasserstoffhyperoxyd und Ueberuransäure zersetzt. Die Verbindungen der Ueberwolframsäure und Uebermolybdänsäure wurden erhalten durch Einwirkung abgekühlter Lösungen von Alkalien und Wasserstoffhyperoxyd auf solche von Hyperwolframaten und Hypermolybdaten, die wieder nach Péchard's Methode [5]) dargestellt worden waren. Diese Salze $Na_2O_2.WO_4.H_2O_2 + (Na_2O_2)_2WO_4 + 7H_2O$, $Na_2O_2.WO_4.H_2O_2$, $K_2O_4.WO_4.H_2O$ und $K_2O_2.MoO_4.H_2O_2$ sind sehr unbeständig, theils explosiv, zersetzen sich mit Wasser unter Sauerstoffentwickelung, wobei die Natriumsalze energischer zersetzt werden. Analoge Salze bildet die Uebertitansäure $K_2O_2.K_2O_4.TiO_3 + 10H_2O$, $(Na_2O_2)_2TiO_3 + {}^1/_2H_2O_2 + 4{}^1/_2H_2O$, $Na_2O_2.TiO_3 + 3H_2O$; $(NH_4)_2O_2.TiO_3.H_2O_2$ und $BaO_2.TiO_3 + 5H_2O$. — 2. Die Uebersäuren sind, wie die Metallhyperoxyde, obgleich sie verschiedene Functionen

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 18, 59—65. — [2]) Daselbst 1, 51; JB. f. 1892, S. 772. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. 2, 21; JB. f. 1892, S. 790. — [4]) Ber. 31, 521. — [5]) Ann. chim. phys. [6] 28, 537; JB. f. 1893, S. 581.

haben, nach dem Typus des Wasserstoffhyperoxyds gebildet und zeigen zu vielen Reagentien gleiches Verhalten; verdünnte Säuren machen Wasserstoffhyperoxyd frei, concentrirte Säuren bilden Ozon. Durch Wasser unterliegen die Salze der Uebersäuren einer theilweisen hydrolytischen Dissociation in ROH und H_2O_2, so $NaBO_3 + H_2O \rightleftarrows H_2O_2 + NaBO_2$. Braunstein wirkt katalytisch unter Sauerstoffentwickelung. Alkalien gegenüber verhalten sich die Uebersäuren als Oxydationsmittel, indem Alkalihyperoxyd gebildet wird, welches mit der überschüssigen Uebersäure ein Salz bildet: $3\,UO_4 + 4\,KOH = 2\,UO_3 + (K_2O_2)_2UO_4 + 2\,H_2O$. Ebenso verhält sich die Uebertitansäure und das Natriumüberborat. Unter der wahrscheinlichsten Annahme, dafs dem Wasserstoffhyperoxyd die Formel HO–OH zukommt, geben die Verfasser den Uebersäuren folgende Constitutionsformeln:



Die Uebersäuren des angegebenen Baues erscheinen als schwache Säuren, wodurch ihre Fähigkeit, mit Metallhyperoxyden salzartige Verbindungen einzugehen, erklärt wird; als starke Säuren müfsten sie die Metallhyperoxyde unter Bildung von Wasserstoffhyperoxyd zersetzen. Alle diese Erscheinungen stehen im Einklang mit Mendelejeff's periodischem System, in welchem Uran, Molybdän, Wolfram und Vanadin geradzahligen Reihen angehören. *Tl.*

Halogene.

J. L. C. Eckelt. Ueber den Gehalt der wässerigen Flufssäure [1]). — Tabelle, um aus dem specifischen Gewicht den Procentgehalt einer wässerigen Flufssäure zu erkennen:

[1]) Chemikerzeit. 22, 225; Zeitschr. angew. Chem. 1898, S. 298.

Grad Bé.	Spec. Gew.	Proc. HF	Grad Bé.	Spec. Gew.	Proc. HF
1	1,0069	2,32	24	1,1981	51,57
2	1,0139	4,04	25	1,2086	53,72
3	1,0211	5,76	26	1,2182	55,87
4	1,0283	7,48	27	1,2285	58,02
5	1,0356	9,20	28	1,2390	60,17
6	1,0431	10,92	29	1,2497	62,32
7	1,0506	12,48	30	1,2605	64,47
8	1,0583	14,04	31	1,2716	66,61
9	1,0661	15,59	32	1,2828	68,76
10	1,0740	17,15	33	1,2943	70,91
11	1,0820	18,86	34	1,3059	73,06
12	1,0901	21,64	35	1,3177	75,21
13	1,0983	24,42	36	1,3298	77,36
14	1,1067	27,20	37	1,3421	79,51
15	1,1152	29,98	38	1,3546	81,66
16	1,1239	32,78	39	1,3674	83,81
17	1,1326	35,15	40	1,3804	85,96
18	1,1415	37,53	41	1,3937	88,10
19	1,1506	39,91	42	1,4072	90,24
20	1,1598	42,29	43	1,4211	92,39
21	1,1691	44,67	44	1,4350	94,54
22	1,1786	47,04	45	1,4493	96,69
23	1,1883	49,42			

Hz.

Julius A. Reich. Verfahren zur Darstellung von Fluoriden aus Kieselfluor- bezw. Borfluorverbindungen [D. R.-P. Nr. 96226 [1])]. — Kieselfluor- oder Borfluorverbindungen lassen sich in die entsprechenden Fluoride überführen, wenn man sie mit Oxyden der Erdalkalimetalle glüht. Die Reaction ist exöthermisch, so dafs nur anfangs eine Zufuhr von Wärme nöthig ist. *Op.*

E. Paternò und U. Alvisi. Einige Reactionen von Metallfluoriden. (I. Mittheilung.) Einige Reactionen von Fluorsalzen und Fluoroxysalzen. [II. Mittheilung [2]).] — Metalloxalate, welche in Wasser schwer löslich sind, lösen sich in flufssäurehaltigem Wasser noch weniger. Aus einer Lösung von Kupferfluorid in flufssäurehaltigem Wasser fällt durch Oxalsäure ein Niederschlag von $2\,CuC_2O_4 + H_2O$. Ebenso sind darstellbar $MnC_2O_4 + H_2O$ und HgC_2O_4. Werden getrocknete Fluoride mit Oxalsäure auf dem

[1]) Patentbl. 19, 210. — [2]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 7, I, 327—332; II, 15—19; Gazz. chim. ital. 28, II, 18—24, 24—29.

Wasserbade erwärmt, so entweicht die Fluſssäure vollständig. Ebenso kann Weinsäure die Fluſssäure aus Fluſsspath völlig verdrängen. Kupferfluoridlösung ergiebt mit schwefliger Säure einen Niederschlag von $Cu_2SO_3.CuSO_3.2H_2O$. Silberfluorid wird aus fluſssaurer Lösung durch Nitrite, Arseniate und Chromate gefällt. — Versetzt man primäres fluſssaures Kalium, kieselfluſssaures Kalium, Fluoroxyuranat, Fluoroxywolframat, Fluoroxymolybdat oder die Fluoride seltener Erden in schwach fluſssaurer Lösung mit Oxalsäure, so wird Fluſssäure oder Fluoroxysäure in Freiheit gesetzt. Dabei gelingt auch die Darstellung eines sauren Kaliumoxalats, $KHC_2O_4.H_2C_2O_4.2H_2O$. Im Kryolith zersetzt Oxalsäure zuerst das Aluminiumfluorid, dann das Natriumfluorid; in ähnlicher Weise wird auch durch Wasserdampf bei Rothglut zuerst aus dem Aluminiumsalz die Fluſssäure ausgetrieben und dann aus dem Natriumsalz. Ebenso wie Oxalsäure wirkt auch die Weinsäure, nur langsamer. *Hz.*

E. Sorel. Die Fabrikation des Chlors in Bezug auf die Sodaindustrie [1]. — Der Vortrag enthält eine Zusammenstellung der zur Chlorbereitung dienenden technischen Methoden. Eingehender beschäftigt er sich mit dem Deacon-Hurter'schen Verfahren und der Beseitigung der Schwierigkeiten, die sich seiner technischen Einführung entgegen stellten. Es wird auch eine Reihe von Methoden erwähnt, die auf der Oxydation von Salzsäure durch Salpetersäure beruhen; es sind dies die Verfahren von Schloesing, Dunlop-Alsberg, Solvay, Péchiney-Weldon. Schlieſslich wird eine von Mond beschriebene Methode besprochen, welcher die Dissociation von Salmiak und die Zersetzung der gebildeten Chlorwasserstoffsäure zu Grunde liegt. *Hz.*

G. Lunge und U. Wegeli. Untersuchungen über die Darstellung von Chlor nach dem Magnesium-Manganitverfahren von de Wilde und Reychler [2]. — Die Contactmasse von de Wilde und Reychler eignet sich nicht für continuirliche Arbeitsweise nach Art des Deaconprocesses; sie läſst sich dagegen unter gewissen Bedingungen sehr vortheilhaft bei discontinuirlicher Arbeitsweise anwenden. Die Temperatur, bei der ein möglichst viel freies Chlor enthaltendes Gas entsteht, ist 425° (in Uebereinstimmung mit Angaben von de Wilde und Reychler). Als diejenige Temperatur, bei welcher die Zersetzung am günstigsten verlaufen soll, haben de Wilde und Reychler 525° angegeben.

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1898, S. 253—255. — [2]) Daselbst, S. 1097—1101; vgl. JB. f. 1890, S. 2674.

Nach den Versuchen der Verfasser liefert die Zersetzung bei 600° noch einige Procent höhere Resultate. Die Haltbarkeit der Contactmasse ist gut, doch liegt die Gefahr vor, dafs sich leicht etwas Pulver bildet, das im Grofsbetrieb Verstopfungen ergeben kann. *Hz.*

G. Lunge und U. Wegeli. Untersuchungen über die Darstellung von Chlor nach dem Magnesiaverfahren von Ludwig Mond[1]). — Das Mond'sche Magnesiaverfahren eignet sich nicht für continuirliche Arbeitsweise. Bessere Resultate werden bei discontinuirlicher Arbeitsweise erhalten. Als „Chlorirungstemperatur", bei der möglichst viel Salzsäure absorbirt und daneben möglichst wenig freies Chlor entstehen soll, ergiebt sich für luftfreie Gase 500°. Da aber in der Technik die Gase nicht luftfrei sind, so ist eine Temperatur von 380 bis 400° vorzuziehen. Die Oxydationstemperatur macht sich in zwei Richtungen geltend, erstens in dem Verhältnifs zwischen Chlor und Chlorwasserstoff im Austrittsgase, und zweitens in der Menge des wiedergefundenen Chlorwasserstoffs. Für den ersten Punkt ergab sich 750°, für den zweiten 950°. *Hz.*

Alf. Sinding Larsen. Verfahren zur Abschwächung der Reactionsfähigkeit des elektrolytisch dargestellten Chlors [D. R.-P. Nr. 99767[2])]. — Das auf elektrolytischem Wege dargestellte Chlor kann nicht vortheilhaft zur Darstellung von Chlorkalk verwendet werden, was nach den Untersuchungen des Erfinders auf eine gröfsere Reactionsfähigkeit solchen Chlors gegenüber dem auf chemischem Wege gewonnenen zurückzuführen ist, die das Chlor in den Stand setzt, aus dem Kalk Sauerstoff auszutreiben. $Ca(OH)_2 + Cl_2 = CaO + 2HCl + O = CaCl_2 + H_2O + O$. Diese veränderte Wirkungsweise des elektrolytisch gewonnenen Chlors kann, wie gefunden wurde, durch Erhitzen des Gases auf eine Temperatur von 700 bis 800° beseitigt werden. Das Gas wird zunächst durch einen Trockenapparat, dann durch erhitzte Röhren oder eine Heizkammer und schliefslich durch einen Kühlapparat geleitet. *Op.*

F. Haber und S. Grinberg. Ueber die Elektrolyse von Salzsäure. I. Mittheilung. [Theoretischer Theil von F. Haber[3]).] — Nachdem Haber zunächst die Theorie der Elektrolyse von Salzsäure ohne Metallionengehalt behandelt hat, wobei sich ergiebt, dafs die Bildung von unterchloriger Säure, Chlorsäure und Perchlorsäure in dieser Reihenfolge durch wachsende Entladungs-

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1898, S. 1121—1126. — [2]) Patentbl. 19, 846. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. 16, 198—228.

procente Hydroxyl begünstigt wird, liefert der experimentelle Theil der Arbeit den Nachweis folgender Sätze: *Chlor* entsteht anodisch bei concentrirter Salzsäure in Ausbeuten bis zu 100 Proc., die bei verdünnten Säuren immer schlechter werden und schliefslich bis zu wenigen Procenten herabgehen. *Unterchlorige Säure* tritt in Spuren im Anodengas bei Elektrolyse verdünnter Säuren auf. *Chlorsäure* wird aus Säuren von $^1/_1$- bis $^1/_{80}$-norm. in Ausbeuten bis ein Drittel der der Stromquantität theoretisch entsprechenden Mengen erhalten. *Wasserstoffsuperoxyd* begleitet die Chlorsäure in kleiner Menge. *Ueberchlorsäure* tritt in den verdünntesten Säuren auf bis zu einem Viertel des theoretisch der Strommenge entsprechenden Quantums. *Sauerstoff* begleitet namentlich die Elektrolyse der verdünnten Säuren, wo er 50 Proc. des Anodengases ausmachen kann. (Vgl. diesen JB., S. 370.) *Bs.*

F. Haber und S. Grinberg. Ueber Elektrolyse der Salzsäure. [II. Mittheilung[1].] — Im theoretischen Theil bespricht Haber zunächst die Resultate Oettel's über Elektrolyse von Chlorkaliumlösungen und betont die Wichtigkeit der Trennung von Anoden- und Kathodenvorgängen. Gegen die ersten Mittheilungen werden die Betrachtungen theoretisch und experimentell nunmehr von reiner Salzsäure von Zimmertemperatur, die zwischen blanken Platinelektroden elektrolysirt wurde, ausgedehnt auf metallhaltige Salzsäure, resp. Chloridlösungen, auf Elektrolyse bei hoher Temperatur und auf Anwendung von platinirten Elektroden. *Bs.*

F. Haber. Ueber Elektrolyse der Salzsäure nebst Mittheilungen über kathodische Formation von Blei. [III. Mittheilung[2].] — Es werden die Fälle behandelt, in welchen Platinelektroden bei der anodischen Elektrolyse von Salzsäure angegriffen werden (heifser und concentrirter Elektrolyt). Weiterhin wird die kathodische Selbstformirung von Platinelektroden und die kathodische Formirung von Bleiplatten behandelt. Haber bezeichnet die Selbstformirung als ein Eigenbestreben der Elektrode, ihre Oberfläche um so mehr zu vergröfsern, je höhere Stromdichten ihr aufgezwungen werden. *Bs.*

Charles A. Kohn und F. O'Brien. Notiz über die Löslichkeit von Chlor in Kochsalzlösung[3]. — Eine gesättigte Kochsalzlösung löst bei 14,5°, 29,0°, 60,0°, 82,0° resp. 0,3607, 0,3125, 0,1332 und 0,0586 Vol. Chlor, die auf 0° und 760 mm reducirt sind. Bei

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 16, 329—361. — [2]) Daselbst, S. 438—449. — [3]) Chem. Soc. Ind. J. 17, 1100.

längerem Einleiten reagirt ein Theil des Chlors mit dem Wasser unter Bildung von Salzsäure und unterchloriger Säure, so dafs die scheinbare Löslichkeit zunimmt. *Bdl.*

Carl Schwarz und Albert Weishut. Verfahren zur Verarbeitung von Chlorcalcium- und Chlormagnesiumlauge unter Gewinnung von Salzsäure [D. R.-P. Nr. 96158[1])]. — Das Verfahren setzt sich aus mehreren an sich bekannten Processen zusammen. Die Chlorcalcium- bezw. Chlormagnesiumlauge wird eingedampft, der Rückstand mit Baryumsulfat und Kohle geschmolzen und die Lösung des entstandenen Chlorbaryums mit Alkalisulfat gefällt, worauf das gebildete und durch Abdampfen in fester Form gewonnene Alkalichlorid wiederum in Alkalisulfat unter gleichzeitiger Gewinnung von Salzsäure übergeführt wird, während das mit Alkalisulfat gefällte Baryumsulfat wiederum zur Herstellung von Chlorbaryum mittelst der Chlorcalcium- bezw. Chlormagnesiumlauge dient. Falls die zu verarbeitende Chlorcalciumlauge aus der Ammoniaksodafabrikation stammt und dort Steinsalz zur Verwendung kommt, wird man, um das oben genannte Eindampfen der Salzsoole für die Sulfatgewinnung ganz oder theilweise zu ersparen, für die letztere Steinsalz oder das beim Eindampfen der Chlorcalciumlauge abgeschiedene Sudsalz verwenden bezw. mit verwenden, indem dann die Salzsoole direct bezw. nach Abscheidung der für die Sulfaterzeugung noch nöthigen Menge Salz in den Sodaprocefs zurückgeführt werden kann. Bei der Verarbeitung von Chlormagnesiumlauge kann man auch für die Umwandlung des Chlormagnesiums in Chlorbaryum das Baryumsulfat zunächst zu Baryumsulfid reduciren und dieses dann mit dem Chlormagnesium zu Chlorbaryum, Magnesiumoxyd und Schwefelwasserstoff umsetzen. *Op.*

Ad. Vandenberghe. Methoden zur Darstellung von Halogenwasserstoffsäuren (HCl, HBr, HJ) im gasförmigen Zustande für Laboratoriumszwecke[2]). — *Chlorwasserstoff* erhält man frei von Chlor oder Eisenchlorid, wenn man der rohen Salzsäure vor dem Eintröpfeln von concentrirter Schwefelsäure Ferrosulfat zusetzt. Es wird dadurch das in der rohen Salzsäure vorhandene freie Chlor gebunden und — nach Ansicht des Verfassers — das Ferrichlorid zu Ferrochlorid reducirt. Ohne diesen Zusatz erhält man ein Chlor und Eisenchlorid enthaltendes Gas. *Bromwasserstoff* oder *Jodwasserstoff* erhält man als reine Gase durch Behandlung der Halogene mit Phosphor und Wasser und Ein-

[1]) Patentbl. 19, 221. — [2]) Maandbl. naturw. 22, 35—36.

tropfen der Lösung durch einen Scheidetrichter auf Phosphorpentoxyd. Dieses benutzt man auch zum Trocknen des Gases. Das Jodwasserstoffgas, das anfangs etwas freies Jod enthält, wird durch Waschen mit concentrirter Jodcalciumlösung gereinigt. *Bdl.*

F. B. Allan. Dampfdrucke concentrirter Salzsäurelösungen [1]). — Die wässerige Lösung von Chlorwasserstoffgas gehorcht bekanntlich nicht dem Henry'schen Gesetze, was auf die chemische Einwirkung von Wasser und Gas zurückgeführt wird. Es werden Versuche beschrieben, um die Spannung concentrirter Salzsäurelösungen direct zu messen und aus den Spannungen zu ersehen, ob die elektrolytische Dissociation des Chlorwasserstoffs im Wasser eine genügende Erklärung für die Abweichungen von dem Henry'schen Gesetz darstellt. Es entsprechen sich bei 18,4°:

Procent HCl	Druck in Millimeter Hg	Procent HCl	Druck in Millimeter Hg
36,40	138,1	32,85	32,7
35,90	109,8	31,75	21,9
35,10	75,8	30,20	11,8
34,85	66,6	28,10	5,5
33,90	46,0		

Diese Tabelle zeigt, dafs die Spannungen dem Gehalt an undissociirtem Chlorwasserstoffgas nicht proportional sind, weil aus ihnen Werthe für die elektrolytische Dissociation berechnet werden, die unmöglich sind und mit den nach anderen Methoden bestimmten nicht übereinstimmen. Die elektrolytische Dissociation reicht also zur Erklärung dieser Anomalie nicht aus. *Hz.*

F. Winkler. Der Nachweis freier Salzsäure im Mageninhalt mittelst α-Naphtol [2]). — Erhitzt man vorsichtig ganz verdünnte Salzsäure oder filtrirten Magensaft mit etwas Dextrose (oder Traubenzuckerlösung) in einem Porcellanschälchen und fügt wenige Tropfen einer 5 proc. α-Naphtollösung hinzu, so beobachtet man am Ende des Abdampfes eine blauviolette Zone, die bald dunkler wird. Man kann so noch 0,04 proc. wasserfreie Säure erkennen. Dieselbe Reaction zeigen auch die anorganischen Säuren (Schwefelsäure, Phosphorsäure), aber nicht die organischen Säuren (Milchsäure, Essigsäure). *Hz.*

[1]) J. physic. Chem. 2, 120—124; vgl. auch Dolezalek, dieser JB., S. 48. — [2]) Centralbl. f. innere Med. 39, 1009; Ref. Centralbl. f. Physiol. 11, 685.

H. Leo. Beitrag zur Salzsäurebestimmung im Mageninhalt[1]. — Die von Sjöqvist[2]) vorgeschlagene Methode zur Salzsäurebestimmung liefert keine guten Resultate. Auch viele seine Schufsfolgerungen sind unrichtig. *Hs.*

L. de Jager. Eine einfache Methode zur quantitativen Säurebestimmung[3]). — Die Acidität des Magensaftes bestimmt Verfasser dadurch, dafs zu 10 ccm mit 50 ccm Wasser verdünnter Milch so lange $^1/_{10}$-norm. Salzsäure hinzugefügt wird, bis Caseïnfällung eintritt. Alsdann wird zu derselben Milch so lange von der zu untersuchenden Säure hinzugefügt, bis ebenfalls Caseïnfällung eintritt, und so die Acidität ermittelt. Soll nur die Salzsäure bestimmt werden, so müssen die organischen Säuren vorher durch Aether ausgeschüttelt werden. *B.*

F. Foerster. Ueber die Darstellung der Ueberchlorsäure und ihrer Salze mit Hülfe der Elektrolyse[4]). — In saurer wie in neutraler Lösung lassen sich die Chlorate zu Perchloraten oxydiren. Zur Feststellung der besten Versuchsbedingungen elektrolysirt Verfasser 100 ccm des zu untersuchenden Elektrolyten im Glascylinder zwischen zwei senkrechten, zuvor ausgeglühten Platinblechen. Der Cylinder war durch einen Gummistopfen dicht abgeschlossen, durch welchen aufser den zwei Elektrodenträgern ein Gasableitungsrohr geführt war, damit die in der Zelle entwickelten Gase angesammelt und ihrer Menge sowie Zusammensetzung nach mit den aus einem hinter die Zelle geschalteten Knallgasvoltmeter entwickelten Gase verglichen werden konnten. Aus einer Tabelle ergiebt sich, dafs man bei nicht zu geringen Stromdichten mit steigender Concentration der Lösung immer bessere Stromausbeuten erzielen kann. Weil Kaliumchlorat in kaltem Wasser wenig löslich ist und eine Erwärmung des Elektrolyten die Stromausbeute verschlechtert, so ist Natriumchlorat wegen seiner hohen Löslichkeit in kaltem Wasser zur elektrolytischen Darstellung der Perchlorate geeigneter. Bei einer Stromdichte von 8,3 Amp./qdm. und 4,5 Volt Spannung betrug die Stromausbeute 95 Proc. Sie änderte sich auch nicht, als mit der doppelten Stromdichte bei 5,2 Volt Spannung gearbeitet wurde. Wenn schon in neutraler Lösung sich die Reductionswirkung des Stromes manchmal unangenehm bemerkbar macht, so hört in alkalischer Lösung die besonders bei Anwendung hoher Stromdichten anfangs sehr

[1]) Zeitschr. klin. Med. 36, 77—84. — [2]) Daselbst 32, 451; JB. f. 1897, S. 484. — [3]) Centralbl. f. med. Wiss. 36, 433; Chem. Centr. 69, II, 394. — [4]) Zeitschr. Elektrochem. 4, 386—387.

energische Oxydationswirkung sehr bald vollkommen auf. Es ist also die unmittelbare Gewinnung von Perchloraten aus Alkalichloriden unthunlich, weil die als Zwischenproduct auftretenden Chlorate ja nur in alkalischer Lösung mit Erfolg elektrolytisch gewonnen werden können. *Op.*

J. H. Kastle und W. A. Beatty. Ueber die Wirkung des Lichtes auf die Verbindung von Wasserstoff und Brom bei hohen Temperaturen [1]). — Gemische von Bromdampf mit überschüssigem Wasserstoff wurden in Glaskugeln bei 196° theils im Dunkeln aufbewahrt, theils dem Lichte ausgesetzt. Es ergab sich, dafs die Reaction bei 196° unter der längeren Einwirkung des Lichtes nahezu vollständig ist, während im Dunkeln gar keine Bildung von Bromwasserstoff einzutreten scheint. Die Lichtwirkung ist aber nicht momentan; die Reaction scheint der Zeit der Lichtwirkung nahe proportional zu sein. Auch bei 100° findet im Lichte eine geringe Bildung von Bromwasserstoff statt. *Bdl.*

Ueber die Extraction von Jod aus Algen [2]). — Ungefähr eine halbe Tonne Algen werden zwölf Stunden lang in eine Lösung von 8 kg kaustischem Natron in 1 cbm Seewasser getaucht. Dadurch werden etwa 65 Proc. Jod aufgenommen. Zwei Wiederholungen zu sechs Stunden geben einen Auszug von 90 Proc. der gesammten Jodmenge. Die schleimige Lösung wird durch Eisensulfat und Kalk gefällt, decantirt, mit Schwefelsäure neutralisirt und mit Salpetersäure behandelt. Das so in Freiheit gesetzte Jod wird durch Extraction mit Petroleum gewonnen. *Hz.*

Bevan Lean und W. H. Whatmough. Eine neue Methode zur Herstellung von reinem Jod [3]). — Um die vielen Schwierigkeiten, die Stas bei der Herstellung von reinem Jod hatte, zu vermeiden, gingen die Verfasser von reinem Cuprojodid aus, das durch Sauerstoff, $Cu_2J_2 + O_2 = 2CuO + J_2$, unter Abscheidung von Jod zerlegt wird. Cuprojodid, das frei von Brom und Chlor ist, kann man deshalb gewinnen, weil von den aus einer Kupfersulfatlösung durch schweflige Säure und Haloidsalz ausgefällten Cuprohaloiden das Cuprojodid das am schwersten lösliche ist. Zur Herstellung von reinem Cuprojodid eignet sich auch die Fällung eines Gemisches von Cuprisulfat und Ferrosulfat oder die Einwirkung von Kupferfeile auf Jodoform. Das Cuprojodid kann durch Erhitzen in einer Kohlensäureatmosphäre ohne Zersetzung völlig getrocknet werden. Wenn trockene Luft über auf 240° er-

[1]) Amer. Chem. J. 20, 159—163. — [2]) J. Pharm. Chim. [6] 8, 72. — [3]) Chem. Soc. J. 73, 148—157; Chem. News 77, 56.

hitztes Cuprojodid geleitet wird, wird ganz reines Jod entwickelt. Aehnlich kann auch Palladiumjodid zur Gewinnung von reinem Jod dienen. *Hz.*

James Dewar. Die Farbe des Joddampfes in Gasen von Atmosphärendruck und im Vacuum[1]). — Die Farbe des mit festem Jod gesättigten Joddampfes ist bei gleicher Temperatur im Vacuum heller als in Luft. Ersetzt man die Luft durch andere Gase, so wird dadurch die Farbe nicht geändert. Auch Jodwasserstoff oder Wasserdampf, die der Luft beigemengt sind, haben keinen Einfluſs. Der Verfasser nimmt an, daſs die Dampfspannung des Jods in einem fremden Gase gröſser ist als im Vacuum. Die Theorie von J. J. Thomson läſst eine solche Wirkung voraussehen; die nach ihr erwartete Vermehrung des Dampfdruckes um 0,22 Proc. genügt aber nicht, die Gröſse des Farbenunterschiedes zu erklären. Die Löslichkeit nicht flüchtiger Stoffe, wie Bromkalium oder Jodkalium in Alkoholdampf oberhalb des kritischen Punktes spricht für die Möglichkeit, daſs die Gegenwart eines Gases die Dampfspannung eines anderen Stoffes merklich erhöht. Der Dampfdruck des Jods in Luft ist bei 0, 11 und 30° 0,017, 0,087 und 0,358 mm Quecksilber. Für das Vacuum ergiebt sich der Dampfdruck P bei der absoluten Temperatur T nach der Formel $T \log P = 10{,}0392\ T - 2872$ mm. Danach ist die latente Verdampfungswärme des festen Jods 14430 Cal., die des flüssigen Jods 10653 Cal. Wird Joddampf, der bei der Temperatur der flüssigen Kohlensäure gesättigt ist, durch flüssige Luft condensirt, so erhält man festes Jod in dünnsten Schichten, die *durchsichtig* sind. *Bdl.*

F. Dietze. Ueber die Löslichkeit des Jods und des Broms in Wasser[2]). — Die Angabe des Deutschen Arznei-Buches, daſs die Löslichkeit des Jods in Wasser 1:5000 ist, ist unrichtig. Eine bei 15° durch Schütteln gesättigte Lösung zeigt die Löslichkeit 1:3750, eine durch Erwärmen und nachheriges Abkühlen gesättigte Lösung ergiebt bei derselben Temperatur 1:3500. Bei höherer Temperatur ist die Löslichkeit gröſser. Die Löslichkeit des Broms ist im Arzneibuch richtig angegeben. *Hz.*

A. A. Noyes und J. Seidensticker. Die Löslichkeit von Jod in verdünnten Kaliumjodidlösungen[3]). — Jakowkin hat festgestellt, daſs das Jod in mäſsig verdünnten Jodkaliumlösungen hauptsächlich als KJ_3 vorhanden ist. Das Massenwirkungsgesetz

---

[1]) Chem. News 78, 325—326. — [2]) Pharm. Zeitg. 43, 290. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. 27, 357—360.

ergiebt, dafs für an Jod gesättigte Lösungen die Concentration des Perjodids der des Jodids proportional sein mufs, und also eine Verdünnung keinen Einflufs auf das Verhältnifs der beiden in Lösung vorhandenen Salze haben kann. Im Widerspruch damit steht eine Angabe von Dossios und Weith, dafs Jod aus einer damit gesättigten starken Jodkaliumlösung durch Wasser ausgefällt werden kann. Wahrscheinlich wird dieser Widerspruch dadurch gelöst, dafs sich die Angaben von Jakowkin auf verdünnte, die von Dossios und Weith auf concentrirte Jodkaliumlösungen beziehen. Zur Prüfung der Forderung des Massenwirkungsgesetzes über die Proportionalität zwischen Perjodid und Jodid wurden Löslichkeitsversuche von Jod in Wasser und Jodkaliumlösungen angestellt, deren Resultat ergab, dafs zwischen 1- und etwa 0,005-norm. die Proportionalität zwischen Perjodid und Jodid in der That vorhanden ist. Bei noch verdünnteren Lösungen scheint das Verhältnifs allerdings etwas zuzunehmen, doch ist das wahrscheinlich auf Versuchsfehler zurückzuführen. *Hz.*

Ludwik Bruner. Ueber die Löslichkeit des Jods in gemischten Lösungsmitteln [1]). — Es wurde die Löslichkeit von Jod bestimmt in Gemischen von Benzol und Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff, Alkohol und Chloroform, n-Propylalkohol und Chloroform, Alkohol und Wasser, n-Propylalkohol und Wasser und in Jodkaliumlösungen. Die gefundenen Löslichkeitswerthe wurden mit den nach der Mischungsregel berechneten verglichen, und es ergab sich, dafs mit Ausnahme der Löslichkeit in einem Gemisch von 90 Proc. Benzol und 10 Proc. Chloroform die gefundenen Löslichkeiten stets kleiner waren als die berechneten. Die Löslichkeitscurven für Alkohol-Wassergemische sind für beide Alkohole ähnlich. Ebenso zeigen die Curven für Gemische von Schwefelkohlenstoff, Benzol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff ähnlichen Habitus, der aber von dem der Alkohol-Wassercurven abweicht. Ueber die Ursache dieser Abweichung müssen weitere Versuche Auskunft geben. *Hz.*

O. Wentzky. Prüfung von Natriumchlorid, Natriumbromid und Kaliumbromid auf Jod [2]). — Die Prüfung auf Jod mittelst Eisenchlorid und Stärkelösung ergiebt bei geringen Jodmengen nur langsam ein erkennbares Resultat. Die Blaufärbung der Flüssigkeit tritt rascher ein, wenn man einige Tropfen ganz verdünnter Permanganatlösung hinzufügt; das Jod wird noch leichter

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 26, 145—151. — [2]) Apoth.-Zeitg. 13, 119—120.

erkannt, wenn an Stelle des Eisenchlorids verdünnte Schwefelsäure verwendet wird. *Hs.*

F. W. Küster. Ueber die quantitative Trennung von Chlor, Brom und Jod [1]). — Jannasch [2]) hatte gefunden, dafs in essigsaurer Lösung Kaliumpermanganat nur Brom, nicht aber Chlor in Freiheit setzt, dafs aber ein Zusatz von Natriumacetat auch das Entweichen von Brom verhindert. Diese Erscheinungen werden von dem Verfasser vom ionentheoretischen Standpunkte erweitert und dahin gedeutet, dafs die Abspaltung der negativen elektrischen Ladungen, die zum Entweichen der Halogene nöthig sind, erleichtert wird, wenn in der Lösung wenig negative Sauerstoffionen vorhanden sind. Das ist bei starken Säuren, die viel Wasserstoffionen enthalten, der Fall, und deshalb macht Permanganat in stark saurer Lösung Chlor frei. In schwach saurer Lösung enthält die Lösung weniger Wasserstoff- und dem entsprechend mehr Sauerstoffionen, so dafs Permanganat in essigsaurer Lösung nur das schwächere Brom, aber nicht mehr das Chlor entbindet. Wird die schwache Säure noch weiter geschwächt, z. B. durch Zusatz eines Neutralsalzes, so kann auch das Brom nicht mehr entladen werden, sondern nur das noch schwächere Jod. Diese Ueberlegung kann zu einer quantitativen Trennungsmethode von Chlor, Brom und Jod ausgearbeitet werden. *Hs.*

H. Specketer. Ueber eine quantitative elektrolytische Trennungsmethode der Halogene Chlor, Brom und Jod [3]). — Die grofsen Unterschiede der Zersetzungsspannungen der drei Halogensäuren legen den Gedanken nahe, sie durch elektrolytische Abscheidung der freien Halogene zu trennen. Der praktischen Ausführung stellen sich aber so grofse Hindernisse entgegen, dafs lieber versucht wurde, durch Elektrolyse zwischen einer Platinkathode und einer Silberanode die Halogene in ihre Silberverbindungen überzuführen. Da die elektromotorischen Kräfte zur Bildung der drei Silberhaloide verschieden grofs sind, so mufs es möglich sein, durch Arbeiten bei verschiedenen Spannungen die Haloidsalze nach einander zu bilden. Aus der Löslichkeit der Haloidsalze und der Nernst'schen Formel lassen sich die zur Abscheidung nöthigen Spannungen berechnen. Bei der Trennung von Jod und Chlor oder Jod und Brom wird am besten mit einer Spannung von 0,13 Volt, bei der Trennung von Brom und Chlor mit

[1]) Verh. d. Ver. Deutsch. Naturf. u. Aerzte 1897, S. 91—93; Ref. Chem. Centr. 1898, II, S. 311. — [2]) JB. f. 1897, S. 490. — [3]) Zeitschr. Elektrochem. 4, 539—542.

einer Spannung von 0,35 Volt gearbeitet. Das Ende der Analyse erkennt man daran, dafs an der Kathode kein Wasserstoff mehr entweicht und ein in den Stromkreis eingeschaltetes empfindliches Galvanometer keinen merklichen Ausschlag mehr anzeigt. Chlor wird stets titrimetrisch nach Volhard bestimmt. Die Methode, deren praktische Ausführung genau beschrieben wird, liefert innerhalb gewisser Concentrationen befriedigende Resultate. Zu beachten ist, dafs der Sauerstoff sorgfältig ausgeschlossen werden mufs, um die Abscheidung von Chlor oder Brom bei den Spannungen zu vermeiden, bei denen nur Brom oder Jod ausgeschieden werden soll, dafs die Stromquelle constant sein mufs und dafs eine bestimmte Säureconcentration inne zu halten ist. *Hz.*

Ad. Carnot. Trennung und Bestimmung von Jod, Chlor und Brom [1]). — In einem Gemisch von Chloriden, Bromiden und Jodiden macht mit Stickoxyden beladene Schwefelsäure das Jod vollständig frei, das mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen werden kann. Nach dem Zusatz von Schwefel- und Chromsäure wird das Brom durch Erwärmen auf etwa 100° abgeschieden und in Schwefelkohlenstoff gelöst. Durch diese Umsetzungen wird keine Spur Chlor abgegeben; dieses kann durch Silbernitrat bestimmt werden. Als einfache qualitative Probe für geringe Mengen von Jodiden und Bromiden wird empfohlen: Zusatz von nitroser Schwefelsäure zu der neutralen Lösung: die Jodabscheidung wird durch die Färbung im Schwefelkohlenstoff erkannt. Darauf wird Chromsäure und Schwefelsäure zugefügt und erwärmt: das entweichende Brom wird durch Fluoresceïnpapier nachgewiesen. *Hz.*

H. Baubigny. Untersuchungen über die Trennung und Bestimmung der Halogene in ihren Silberverbindungen [2]). — Bei der Einwirkung von Schwefelsäure und Kaliumbichromat auf die drei Silberhaloide werden bei mäfsiger Temperatur Chlor und Brom in Freiheit gesetzt, während das Jod in Jodat verwandelt wird. Diese Thatsache kann zur Bestimmung des Jods in Gemengen verwendet werden und liefert eine gut stimmende Analysenmethode, deren Einzelheiten genau beschrieben werden. *Hz.*

F. G. Cottrell. Lösungswärme des flüssigen Jodwasserstoffs [3]). — Der *Jodwasserstoff* wurde in einem Glasrohr eingeschmolzen, durch Abkühlen verflüssigt und dann durch Destillation gereinigt. Eine kleine Quantität beigefügtes Kupfermetall diente zur Absorption des etwa in Freiheit gesetzten Jods. Das Glas-

[1]) Compt. rend. 126, 187—191; Bull. soc. chim. [3] 19, 251—255. — [2]) Compt. rend. 127, 1219—1221. — [3]) J. physic. Chem. 2, 492—495.

rohr mit dem flüssigen Jodwasserstoff wurde sodann unter Wasser geöffnet und die Wärmetönung bei der Auflösung zu 148 Cal. bestimmt (pro Grammmolekül HJ). Die Lösungswärme des gasförmigen Jodwasserstoffs ermittelte Thomson zu 190,6 Cal., die latente Verdampfungswärme beträgt also 42,8 Cal. und man hat folgende Beziehungen:

HJ flüssig + aq = HJ gelöst + 148 Cal.
HJ gasf. = HJ flüssig + 43 Cal.

Da nach Thomson H gasf. + J fest = HJ gasf. — 59,9 Cal., so folgt: H gasf. + J fest = HJ flüssig — 17 Cal. *R.*

F. W. Küster. Ueberführung von Jod- und Bromkalium in Chlorkalium [1]). — Jodkalium wird durch Chlorgas bei mäfsiger Temperatur in Chlorkalium quantitativ umgewandelt. Die quantitative Verwandlung von Bromkalium in Chlorkalium durch einen Chlorstrom ist nicht möglich, weil dazu Temperaturen erforderlich sind, bei denen das Chlorkalium bereits merklich flüchtig ist. Dagegen gelingt die vollständige Ueberführung durch Gegenwart von etwas Wasser bereits bei mäfsiger Temperatur. Diese Umwandlungen können zu der quantitativen Analyse von Jod- und Bromkalium benutzt werden und ergeben die denkbar genauesten Werthe. *Hz.*

P. Chrétien. Untersuchung über die Einwirkung einiger Säuren auf Jodsäure und jodsaure Salze [2]). — Zur Analyse der Jodsäure wird ihre quantitative Reduction durch Oxalsäure benutzt. Die Lösung der Jodsäure wird mit Schwefelsäure und einem bekannten Ueberschufs von Oxalsäure erhitzt. Das freie Jod wird überdestillirt und kann im Destillat durch Titration bestimmt werden, während die zurückgebliebene Lösung den Ueberschufs an Oxalsäure titrimetrisch festzustellen gestattet. Beide Methoden müssen das gleiche Resultat für Jodsäure ergeben. — Die Einwirkung von Schwefelsäure auf Jodsäure führt zu krystallisirtem Jodsäureanhydrid, einem neuen Hydrat und zwei niedrigeren Jodoxyden, die sich mit der Schwefelsäure verbinden. Phosphorsäure dehydratisirt theilweise die Jodsäure und bildet eine complexe Verbindung mit dem Jodsäureanhydrid. Bei der Einwirkung von Molybdänsäure auf Jodsäure entsteht eine krystallisirte Molybdänjodsäure, von der viele Salze herstellbar waren. Schliefslich wurden noch zwei Salze einer Wolframjodsäure gewonnen, während die freie Säure nicht herstellbar war. *Hz.*

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 18, 77—82. — [2]) Ann. chim. phys. [7] 15, 358—432.

Georg Kafsner. Ueber die Entstehung von Jodsäure und Jodaten. [Beitrag zur Kenntnifs der Ferricyansalze. II. Abhandlung[1].] — Die Oxydation von Jodkalium in alkalischer Lösung zu Jodat durch Ferricyankalium gelingt deswegen nicht, weil zwischen Kaliumjodat und Ferrocyankalium zum Theil eine Rückverwandlung in Ferricyankalium und Kaliumjodid erfolgt. Dagegen gelingt die Oxydation des Jodids durch das Ferricyanid leicht und vollständig, wenn man das entstehende Ferrocyanid durch Zusatz von Baryumnitrat unlöslich macht. Es scheiden sich dann Krystalle von Baryumjodat und Baryumferrocyanid neben einander aus. Um die schwierige Trennung der beiden Baryumsalze zu vermeiden, setzt man nur so viel Baryumsalz zu, als zur Bildung des Jodats erforderlich ist. Die Reaction entspricht der Gleichung: $12 K_3 Fe(CN)_6 + 2 KJ + 12 KOH + [Ba(OH)_2 + 8 H_2O] = Ba(JO_3)_2 + 2 KOH + 12 K_4 Fe(CN)_6 + 14 H_2O$. Unter Annahme der in der ersten Mittheilung gegebenen Theorie der Oxydationswirkung alkalischer Ferricyankaliumlösungen folgt, dafs das temporär entstehende Ferrihydroxyd ein so kräftiges Oxydationsmittel ist, dafs es Jodide in Jodate verwandelt. *Hz.*

Schwefel.

Hans Alexander. Ueber die angebliche Zerlegung des Schwefels[2]. — Nach Grofs soll sich bei der Elektrolyse geschmolzener Sulfide ein Zersetzungsproduct des Schwefels bilden, das er Byttrium nannte. Verfasser hat nun die Angaben von Grofs an einem Gemisch von Chlorsilber und Schwefelsilber geprüft und die Untersuchung hat, wie zu erwarten, das Resultat gehabt, dafs bei der Elektrolyse keinerlei Anzeichen einer Zersetzung des elementaren Schwefels eintritt. *Mr.*

F. W. Küster. Ueber die Umwandlung des Schwefels durch Erhitzen[3]. — Verfasser suchte die Geschwindigkeit bei bestimmten Temperaturen messend zu verfolgen, mit der sich der lösliche Schwefel in den unlöslichen Schwefel verwandelt. Die angewandte Methode bestand darin, aus Schwefelkohlenstoff krystallisirten Schwefel zu je 10 g in zugeschmolzenen, evacuirten Röhren in den Dampf der Heizflüssigkeit gemessene Zeiten einzuhängen und durch Herausnehmen abzukühlen. Die Menge des unlöslichen Schwefels wurde dann durch Extraction mit Schwefelkohlenstoff

[1]) Arch. Pharm. 236, 165—172; vgl. JB. f. 1896, S. 952. — [2]) Zeitschr. Elektrochem. 5, 93—95. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. 18, 325.

bestimmt. Dabei findet der Verfasser, dafs der unlösliche Schwefel nicht ganz unlöslich ist, sondern sich in begrenztem Mafse auflöst, und zwar betrug bei jeder Extraction diese Menge etwa 5 Proc. des vorhandenen unlöslichen Schwefels. Als erster Heizdampf wurde der Dampf des bei 141,7° siedenden Amylacetats angewandt. Obgleich die erhaltenen Werthe eine ziemliche Constanz für den umgewandelten Schwefel aufweisen, so ist Verfasser doch nicht der Meinung, dafs sie einen von der Zeit unabhängigen Gleichgewichtszustand darstellen. Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse beim Erhitzen im Anilindampf. Man erhält hier zuerst höhere Procentzahlen, bis schliefslich auch hier die Menge des unlöslichen Schwefels mit etwa 5,7 Proc. constant wurde. Es ist also *scheinbar* diese Umwandlung unabhängig sowohl von der Dauer der Erhitzung als von der angewandten Temperatur. Dafs dies aber nur scheinbar ist, geht aus den Versuchen im Schwefeldampf (448°) in folgender Tabelle hervor:

Erhitzungsdauer (Minuten)		Schwefel angewendet	Unlöslicher Schwefel	In Procenten
15	langsam gekühlt .	9,627	0,177	1,8
15		9,486	0,311	3,3
15	plötzlich gekühlt .	9,476	2,926	30,9
15		8,626	2,946	34,2

Aus diesen Versuchen geht also hervor, dafs die bei langsamer Abkühlung erhaltenen Werthe keinem Gleichgewichtszustande entsprechen, sondern dafs sie nur die bei der Erstarrungstemperatur noch nicht rückverwandelte Menge des unlöslichen Schwefels andeuten. Bei der Extraction des langsam gekühlten Schwefels wurde hier übrigens die Beobachtung gemacht, dafs die harte und spröde Masse einen milchigen Extract gab, was seinen Grund in feinen Kügelchen des flüssigen unlöslichen Schwefels hatte. Uebrigens bestätigt Verfasser ferner, dafs im festen Zustande auch nach fünf Monaten keine Umwandlung des unlöslichen Schwefels sich bemerkbar machte. Das Filtrat von der Extraction des unlöslichen Schwefels hinterliefs Häutchen und Tröpfchen, die im polarisirten Lichte ein schwarzes Kreuz zeigten, aber nur theilweise in Schwefelkohlenstoff wieder löslich waren. *Mr.*

Samuel D. Glofs. Das Molekulargewicht von rhombischem, monoklinem und plastischem Schwefel in Naphtalin und Phosphor nach der Gefrierpunktsmethode [1]). — Der Verfasser will das

[1]) J. physic. Chem. 2, 421—426.

Molekulargewicht der Modificationen des Schwefels nach der Gefriermethode feststellen. Der Verfasser findet, dafs in Naphtalin wie in Phosphor bei deren Erstarrungspunkten das Molekulargewicht des gelösten Schwefels etwa 280 ist, ohne dafs die zur Herstellung der Lösungen benutzten Modificationen einen Einflufs auf das Resultat haben. (Das Molekulargewicht der festen Modificationen kann auf diesem Wege natürlich nicht bestimmt werden. Die Versuche hätten nur dann einen Erfolg haben können, wenn sich Unterschiede zwischen den aus den verschiedenen Modificationen hergestellten Lösungen gefunden hätten, die sich dann auf Langsamkeit der Umwandlung der auch in die Lösung übergegangenen verschieden grofsen Moleküle der einzelnen Modificationen hätten zurückführen lassen. Referent.) *Bdl.*

L. Aronstein und S. H. Meihuizen. Untersuchungen über das Molekulargewicht des Schwefels nach der Kochpunktsmethode [1]. — Das Molekulargewicht des Schwefels ist dasselbe, vermuthlich S_8, unterhalb und oberhalb des Uebergangspunktes von rhombischem in monoklinen Schwefel, sowie unterhalb und oberhalb des Schmelzpunktes des Schwefels. Die Versuche wurden mit Toluol, Xylol und Naphtalin ausgeführt. Mit CS_2 erhielt Verfasser gleichfalls den Werth S_8, während Orndorff und Terrasse [2]) auf diesem Wege S_9 fanden. Nach Ansicht des Verfassers sind die Versuche, bei denen die genannten Autoren Schwefelmonochlorid verwendeten, nicht einwandfrei, da letzteres sich beim Sieden partiell dissociirt. *Tr.*

T. C. Porter. Notiz über die Flüchtigkeit von Schwefel [3]). — Verfasser macht darauf aufmerksam, dafs Schwefel bei 100° deutlich, besonders im Vacuum, flüchtig ist. Er condensirt sich so in kleinen Tröpfchen, die nur langsam sich in octaëdrischen Schwefel umwandeln. Dewar [4]) macht darauf aufmerksam, dafs die erwähnte Beobachtung bei der merklichen Dampfspannung des Schwefels nichts Ungewöhnliches bietet. *Mr.*

Jas. Lewis Howe und S. G. Hamner. Die Farbe des Schwefeldampfes [5]). — Da die Angaben über die Farbe des Schwefeldampfes weit aus einander gehen, haben sich Verfasser mit dieser Frage beschäftigt und dabei gefunden, dafs der Schwefeldampf eine orangegelbe, Bichromatlösungen entsprechende Farbe besitzt. Bei höherer Temperatur wird die Farbe immer dunkler

---

[1]) Verh. d. Kon. Akad. v. Wetensch., S.-A.; Ref. Chem. Centr. 69, 1194. — [2]) Amer. Chem. J. 18, 173; JB. f. 1896, S. 363. — [3]) Chem. News 77, 150. — [4]) Proc. Roy. Inst. 14, 7. — [5]) Amer. Chem. Soc. J. 20, 757—758.

und hat bei 457° jede Spur von Gelb verloren. Ungefähr bei 500° ist die Farbe am tiefsten und entspricht alsdann der Färbung einer Lösung aus 1 Thl. Normal-Eisenchloridlösung, vermischt mit 2 Thln. Normal-Rhodankaliumlösung und 250 ccm H_2O. Ueber 500° wird die Farbe wieder heller und ist bei 634° strohgelb. *Mr.*

A. Longi und L. Bonavia. Einwirkung von Kaliumpermanganat und Natriumsuperoxyd auf die Säuren des Schwefels und Jods [1]). — Kaliumpermanganat und Natriumsuperoxyd oxydiren alle niedrigeren Oxydationsstufen des Schwefels zu Schwefelsäure, nur Dithionsäure wird durch das erste Oxydationsmittel gar nicht, durch das zweite nur langsam und unvollständig angegriffen. Jodide werden in alkalischer Lösung durch Permanganat zu Jodaten oxydirt, während Natriumsuperoxyd auf Jodide und Jodate ohne Einwirkung ist. *Hz.*

A. Longi und L. Bonavia. Ueber einige specielle Fälle von Jod- und Schwefelbestimmungen [2]). — Zur Bestimmung von Schwefel in den verschiedenen Säuren neben Jod als Jodid oder Jodat werden folgende Methoden vorgeschlagen: Die Lösung wird neutralisirt und mit Kaliumpermanganat oxydirt, wodurch alle Schwefelverbindungen in Sulfat und alle Jodverbindungen in Jodat verwandelt werden. Nach dem Ansäuern mit Essigsäure und Filtriren kann in einem bestimmten Theile die Schwefelsäure mit Chlorbaryum bestimmt werden und in einem anderen bestimmten Theile das Jodat nach Reduction mit Jodkalium und Salzsäure durch Titration mit Thiosulfat. Man kann auch aus der filtrirten und mit Salpetersäure behandelten Lösung das Sulfat durch Baryumnitrat und im Filtrat das Jod wie vorher titrimetrisch bestimmen. Eine zweite Methode benutzt als Oxydationsmittel Natriumsuperoxyd, wodurch der Schwefel in Sulfat übergeführt wird, während die Jodide nicht verändert werden. Das überschüssige Superoxyd wird zerstört und durch Zinkstaub das vorhandene Jodat zu Jodid reducirt. Nach dem Ansäuern mit Essigsäure wird mit Baryumacetat die Schwefelsäure gefällt und im Filtrat durch Salpetersäure und Silbernitrat die Jodmenge bestimmt. Man kann auch in umgekehrter Reihenfolge erst mit Salpetersäure und Silbernitrat die Jodionen fällen und dann mit Baryumnitrat das Sulfat. *Hz.*

Paul Fuchs. Beiträge zur aräometrischen Werthbestimmung des Schwefels [3]). — Verfasser beschreibt einen für diese Zwecke

[1]) Gazz. chim. ital. 28, I, 325—335. — [2]) Daselbst, S. 336—341. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1898, S. 1189—1190.

besonders construirten und direct auf Procente S in CS_2 geaichten Aräometer und giebt Temperaturcorrectionstabellen. Das Aräometer ist von G. A. Schultze, Berlin SW., Schönebergerstrafse 4, zu beziehen. *Mr.*

G. L. Heath. Eine kurze Studie über die Bestimmung von Schwefel in Steinkohlen [1]. — Verfasser hat folgende Methoden geprüft: 1. die einfache Schmelzmethode, 2. Eschka's Methode, Hundeshagen's Methode, den Calvert-Procefs, die Methoden von Fahlberg-Iles. Es hat sich dabei ergeben, dafs für technische Zwecke nur die Methoden von Eschka und Hundeshagen in Frage kommen können, da die anderen wohl meist eine genügende Genauigkeit besitzen, aber zu langwierig in der Ausführung sind. Die von Hundeshagen gegen Eschka gemachten Einwendungen sind nicht begründet, so dafs die erstere Methode vollkommen der zweiten gleichwerthig ist. *Mr.*

D. Konowaloff. Ueber die Verbindung von Schwefel mit Wasserstoff [2]. — Pélabon [3] giebt an, dafs zwischen 215 und 300° die directe Vereinigung von Schwefel und Wasserstoff eine gewisse Grenze hat, ohne dafs die Gegenreaction bei diesen Temperaturen möglich ist. Da diese Schlüsse mit den vom Verfasser für die Vereinigung des Trimethyläthylens mit Säuren [4] gezogenen im Widerspruch stehen, so stellte er Versuche über die Zersetzung des Schwefelwasserstoffs in Anwesenheit von Schwefel und Wasserstoff bei 310° und über die Verbindung des Schwefels mit überschüssigem Wasserstoff bei derselben Temperatur an. Dieselben ergaben, dafs bei dieser Temperatur keine Zersetzung von H_2S eintritt, sondern dafs sich Schwefel und Wasserstoff vollkommen zu H_2S vereinigen, dafs also die Beobachtung Pélabon's irrthümlich ist. *Tit.*

Francis C. Phillipps. Das Vorkommen von Schwefelwasserstoff in dem Naturgas von Point Abino, Canada, und eine Methode der Schwefelbestimmung in Gasgemischen [5]. — Das Naturgas von Point Abino, wie andere Naturgase in der Nähe des Niagarafalles, enthalten Schwefelwasserstoff, wahrscheinlich aus der Zersetzung des in dem Kalkstein häufig vorkommenden Gypses herrührend. Der Schwefelgehalt des Gases von Abino rührt nur von Schwefelwasserstoff her. Mercaptane oder Alkylsulfide liefsen sich nicht entdecken. Kohlenoxyd, Aethylen und

---

[1] Amer. Chem. Soc. J. 20, 630—637. — [2] J. russ. phys.-chem. Ges. 30, 371—374. — [3] Compt. rend. 126, 686; JB. f. 1897, S. 507. — [4] J. russ. phys.-chem. Ges. 20, 594; JB. f. 1888, S. 30. — [5] Amer. Chem. Soc. J. 20, 696—765.

freier Wasserstoff waren in nicht bemerkbarer Menge vorhanden, dagegen betrug die Menge des Schwefelwasserstoffs 0,74 Proc. Zur Bestimmung des Schwefelwasserstoffs wurde ein bestimmtes Gasquantum mit Bleiacetatlösung durchgeschüttelt und das ausgeschiedene Bleisulfid als Bleisulfat gewogen. Um diese Bestimmung durch Feststellung des Gesammtschwefels zu controliren, wird in einem besonderen Apparate ein bestimmtes Volumen Gas im Sauerstoffstrom verbrannt und der Gesammtschwefel als Baryumsulfat bestimmt. Das Bohrloch auf Point Abino liefert pro Tag 1000000 Cubikfufs Gas, also etwa 7000 Cubikfufs H_2S, was einer täglichen Production von 600 Pfund Schwefel entspricht. *Mr.*

Bödtker. Untersuchung des Schwefelwassers von Sandefjord [1]). — Die Schwefelwasser von Sandefjord sind schon früher von Strecker [2]) untersucht. Die Schwefelquelle enthielt auf 1000 Thle. H_2O 0,0475 H_2S, während der Gehalt an festen Substanzen 15,1283 Thle. auf 1000 Thle. betrug. Nach längerem Stehen trübte sich das Wasser und schied Schwefel aus. Die Menge des Schwefels erwies sich zu verschiedenen Zeiten als nahezu constant. Bemerkenswerth ist die starke Zunahme von H_2S und CO_2 gegenüber den Analysen von Strecker. Ausgesprochene Schwefelbacterien wurden in dem Wasser nicht nachgewiesen. In dem Seeschlamm, Gytge, wurden auf 1000 Gew.-Thle. H_2O 1,57 Thle. NH_3 und 0,083 Thle. H_2S gefunden. Auffällig ist das vollkommene Fehlen der Kohlensäure, was Verfasser auf die gallertartige Kieselsäure zurückführt. Die organischen Substanzen hatten seit Strecker um 33 Proc. zugenommen. Strecker hatte eine auffällige Armuth des Meerwassers des Sandefjords an Salzen, 1,4 Proc., festgestellt, trotzdem keine Einbrüche von Süfswasser festzustellen waren. Dem gegenüber fand Verfasser 1892 den Salzgehalt zu 2,76 Proc. und 1893 zu 2,46 Proc. *Mr.*

Vl. Stanek. Ueber einige Schwefelsalze. I. Einwirkung von Schwefelammonium auf einige Metallsulfide, zwei neue Ammoniumsulfantimonite [3]). — Der Verfasser hat das Verhalten mehrerer bei gewöhnlicher Temperatur in Schwefelammonium unlöslicher Metallsulfide bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck untersucht. Die Sulfide wurden unmittelbar vor ihrer Benutzung durch Einwirkung von Schwefelammonium auf die betreffenden Metallsalzlösungen hergestellt, dann in geringer Menge (0,1 g) mit 50 ccm weifsem Schwefelammonium einige Stunden

[1]) Ann. Chem. 302, 43—51. — [2]) Daselbst 95, 177. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. 17, 117—125.

lang in dickwandigen, zugeschmolzenen Glasröhren auf 150 bis 200° erhitzt. — *Silbersulfid* bildete gut ausgebildete, stark glänzende, schwarze Krystalle. *Thalliumsulfid* krystallisirt gemischt in dünnen, sechsseitigen Blättchen und in Nadeln, die stark metallglänzend und schwarz gefärbt sind. *Kupfersulfid* bildet winzige, dünne, glänzende, sechsseitige Blättchen in äufserst geringer Menge. Die Sulfide von *Cadmium* und *Zinn* stellen ein feines krystallinisches Pulver dar, *Quecksilbersulfid* geht in Zinnober über und die Sulfide von *Kobalt*, *Nickel*, *Eisen*, *Wismuth* und *Blei* zeigen selbst bei achtstündigem Erhitzen auf 200° keine Veränderung. Bei Versuchen mit Antimonsulfid fand der Verfasser zwei neue Körper. a) *Ammoniummetasulfantimonit*, $(NH_4)SbS_2 . 2H_2O$, wurde erhalten durch Uebergiefsen von grobkörnigem Antimonit mit frischem Schwefelammonium; es entsteht schon nach wenigen Minuten und bildet kleine, gelbe Nadeln oder Blättchen, die violett fluoresciren, an der Luft rasch braun werden und in Wasser unlöslich sind. Beim Erhitzen auf 105° entsteht das weiter unten beschriebene Salz b). Verdünnte Säuren scheiden unter Schwefelwasserstoffentwickelung Antimonsulfid ab. In Kalilauge löst es sich unter Bildung von Ammoniak. Unger[1]) erhielt eine analoge *Natriumverbindung* als braunrothes, amorphes Pulver. Das Kaliumsalz krystallisirt in rothen, in Wasser löslichen Krystallen. b) *Ammoniumsulfantimonit*, $(NH_4)_2Sb_4S_7$, wurde erhalten durch Erhitzen von orangerothem Antimonsulfid oder gepulvertem Antimonit mit weifsem Schwefelammonium im zugeschmolzenen Rohr auf 150°; es bildet rothe, mikroskopische Nadeln, zwischen welchen Gruppen von bis 5 mm langen Krystallen vorkommen. Das Salz ist an der Luft sehr beständig und zersetzt sich erst beim Erhitzen über 200° in Antimonsulfid und Schwefelammonium. In Wasser, selbst in siedendem, ist es unlöslich; gegen Säuren und Laugen verhält es sich wie das oben beschriebene. Das analoge *Kaliumsalz*, durch Verdunsten der Lösung von Antimonsulfid in Schwefelkalium im Vacuum erhalten, bildet rothe Krystalle mit 3 Mol. Wasser, die sich am Licht schwärzen. — II. *Ammoniumsulfantimonate und Sulfostannate.* Ueberschichtet man eine klare, filtrirte Lösung, die durch mehrtägige Einwirkung von rothem Schwefelammonium auf grobkörnigen Antimonit und Schwefelsäure erhalten wurde, vorsichtig mit Alkohol, so scheiden sich in der Berührungsschicht beider Flüssigkeiten bis 2 cm lange, sattgelbe Prismen ab. Aus diesem noch unreinen Präparat erhält

[1]) Arch. Pharm. 1879.

man das reine *Orthoammoniumsulfantimonat*, $(NH_4)_3SbS_4$, durch Umkrystallisiren aus siedendem weifsen Schwefelammonium in schwach gelblichen, glänzenden, undurchsichtigen Krystallen, die sich nach Entfernung der Mutterlauge unter Bräunung schnell zersetzen; ebenso verhält sich die wässerige Lösung. Säuren zersetzen das Salz unter Abscheidung von Antimonsulfid und Entwickelung von Schwefelwasserstoff. Beim Glühen im Kohlensäurestrom entweicht Ammoniumsulfid unter Zurücklassung von Schwefel und Schwefelantimon. Beim Erhitzen einer Lösung dieses Salzes mit Antimonpentasulfid im zugeschmolzenen Rohr auf 150° resultirte nicht das erwartete, an Antimon reichere Sulfantimonat, sondern das schon erwähnte Sulfantimonit nach der Gleichung $2(NH_4)_3SbS_4 + Sb_2S_5 = (NH_4)_2Sb_4S_7 + 2(NH_4)_2S_3$. Es wurde ferner das schon von H. Nemecek erwähnte Salz, $(NH_4)_3SbS_4 . 4H_2O$, dargestellt, indem man weifses Schwefelammonium mit Antimonpentasulfid sättigte, das gleiche Volumen Schwefelammoniumlösung zusetzte und das Ganze mit Alkohol überschichtete. Es bildet büschelförmige Aggregate farbloser Nadeln. Das von Schiff[1]) beschriebene Kaliumsulfantimonat hat die Formel $K_3SbS_4 . 4^1/_2H_2O$. Kühn[2]) und Ditte[3]) erwähnen Ammoniumsulfostannate. Der Verfasser stellt ganz analog dem beschriebenen, gewässerten Sulfantimonat das *Ammoniumsulfostannat*, $(NH_4)_2SnS_3 . 3H_2O$, dar in Gestalt von dünnen, gelblichen Täfelchen, die, von der Mutterlauge befreit, rasch gelb werden. Die wässerige Lösung scheidet Zinnsulfid ab, Säuren zersetzen sie unter Abscheidung von Zinndisulfid und Entwickelung von Schwefelwasserstoff. Ein analoges *Kaliumsalz*, $K_2SnS_3 . 3H_2O$, beschreibt Ditte, erhalten durch Kochen von Kaliumsulfid, Zinn und Schwefel in kleinen, gelben Krystallen. Das von H. Nemecek dargestellte Salz, $(NH_4)_2SnS_3 . 7H_2O$, erhielt der Verfasser ganz analog der beschriebenen Antimonverbindung. Die Arbeit ist mit Analysen sämmtlicher Salze belegt. *Tl.*

L. Barthe. Bestimmung des Schwefels und der Alkalien in Schwefelleber[4]). — Um den Gesammtschwefel in der Schwefelleber zu bestimmen, versetzt man die alkalische Lösung mit Natriumhypobromit und kocht auf. Die heifse Lösung wird darauf mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert. Man kocht dann so lange, bis die Flüssigkeit klar geworden ist und fällt dann die Schwefelsäure

---

[1]) Ann. Chem. 164, 202. — [2]) Gmelin-Kraut, Handbuch 3, 133. — [3]) Compt. rend. 94, 1419; 95, 641; JB. f. 1882, S. 346. — [4]) J. Pharm. Chim. [6] 8, 533—537.

wie üblich mit Baryumchlorid. Zur Alkalienbestimmung — es handelt sich in diesem Falle nur um Kalium und Natrium — kocht man die mit Schwefelsäure angesäuerte Schwefelleber mit Wasser auf, bis sich der Schwefel ordentlich zusammengeballt hat und filtrirt und wäscht aus. Das Filtrat wird eingedampft und schwach geglüht. Man hat dann die Summe Kaliumsulfat + Natriumsulfat. Eine Schwefelsäurebestimmung ergiebt nach den Gleichungen der indirecten Analyse die Menge jedes der beiden Alkalimetalle. *Mr.*

Ferdinand Jean. Bemerkung über die Untersuchung des rohen Natriumsulfids [1]). — 10 g des rohen, krystallisirten Sulfids werden in wenig Wasser gelöst und filtrirt, und das Filtrat wird auf 1000 ccm aufgefüllt. 10 ccm davon werden mit $^{1}/_{10}$-Normal-Jodlösung titrirt, wodurch die Menge des vorhandenen Sulfids + Thiosulfats bestimmt wird. Eine zweite Probe wird mit Ammonsulfatlösung und genau so viel Jod versetzt, als bei der ersten Titration verbraucht wurde, und destillirt. Das übergehende Ammoniak entspricht dem vorhandenen Mononatriumsulfid. Der Destillationsrückstand wird noch einmal auf Thiosulfat titrirt. Man kann aus diesen Zahlen dann die Menge des vorhandenen Sulfids und des Thiosulfats berechnen. Die Methode erfordert strenge Einhaltung obiger Bedingungen. *Mr.*

Edgar F. Smith. Einwirkung von Schwefelchlorür auf Mineralien [2]). — Schwefelchlorür wurde mit fein gepulvertem Arsenopyrit versetzt, worauf eine fast vollständige Zersetzung des Minerals unter starker Wärmeentwickelung erfolgte. Die Röhre wurde dann zugeschmolzen und auf 140° längere Zeit erhitzt. Beim Abkühlen hatten sich schöne Eisenchloridkrystalle ausgeschieden. Das Arsen wurde aus der Reactionsflüssigkeit mit Petroläther ausgeschüttelt. Ebenso lassen sich auf diese Weise Chalkopyrit, Pyrit und Markasit völlig zersetzen, die beiden letzteren aber erst beim Erwärmen. Stibnit setzt sich mit Sulfomonochlorid heftig um und geht vollkommen in Lösung; aus dieser Lösung scheiden sich Krystalle von Antimonchlorid aus. Aehnlich reagiren auch Cinnabarit und Chalkosit. Tetraëdrit zersetzt sich etwas schwerer, während Zinkblende erst bei 250° völlig zersetzt wird. Bei derselben Temperatur zersetzt sich Bleiglanz. Molybdänglanz wird erst bei 300° angegriffen. Die Wirkung des Schwefelchlorürs ist aber noch eine viel allgemeinere. So wurden zersetzt: Linnëit,

[1]) J. Pharm. Chim. [6] 7, 170—172. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 20, 289—293.

$(Co, Ni)_3 S_4$, Millerit, Gersdorffit, Rammelsbergit, Kobaltit, Smaltit, Ullmannit in der Hitze in geschlossenen Röhren. Auch Rutil, die Oxyde der Molybdängruppe, Wolframit, Scheelit, Columbit werden in Chloride verwandelt. Das Schwefelchlorür wirkt dabei substituirend und gleichzeitig oxydirend. *Mr.*

R. J. Knoll. Ueber Ogier's Schwefeloxychlorid [1]). — Ogier [2]) will ein Schwefeloxychlorid, S_2OCl_4, erhalten haben durch Erhitzen gleicher Gewichtsmengen Einfach-Chlorschwefel mit Sulfurylchlorid auf 250°, oder auch von Zweifach-Chlorschwefel mit Thionylchlorid. Die flüssige Substanz ist tiefroth, siedet bei 60° und zeigt die Dampfdichte 3,8. Verfasser hat nun, was schon Michaelis vermuthete, gefunden, daſs dieses angebliche Oxychlorid ein Gemisch ist von Zweifach-Chlorschwefel, Sulfuryl- und Thionylchlorid. Eine vollkommene Trennung durch fractionirte Trennung gelang allerdings nicht. Die Anwesenheit von Zweifach-Chlorschwefel wurde jedoch dargethan, indem die Substanz mit Schwefel destillirt wurde; dabei ging zuerst bei 70 bis 80° das Gemisch der Acylchloride über, während der entstandene Einfach-Chlorschwefel erst bei 137 bis 138° destillirte. Die Fraction von 70 bis 80° wurde mit Wasser zerlegt und das Verhältniſs von $SOCl_2$ und SO_2Cl_2 als 2:5 bestimmt. Die Zusammensetzung des vermeintlichen Oxychlorides läſst sich durch die Gleichung: $12.S_2OCl = 17SCl_2 + 2SOCl_2 + 5SO_2Cl_2$ veranschaulichen. *Mr.*

J. Groſsmann. Natriumhydrosulfit und seine Verwendung beim Indigodruck [3]). — Verfasser greift die von Schützenberger für das Natriumhydrosulfit aufgestellte Formel $NaHSO_2$ wieder auf und hält sie für wahrscheinlicher als die Formel von Bernthsen, $Na_2S_2O_4$. Zur Unterstützung seiner Ansicht bringt er einen nichts weniger als einwandsfreien Versuch vor, indem er einerseits den Reductionswerth auf $NaHSO_2$ berechnet bestimmt und dann noch den Neutralisationswerth der Reactionsflüssigkeit feststellt, indem er als Endpunkt der Neutralisation den Augenblick annimmt, wo sich die Flüssigkeit durch niedergeschlagenes Zinkhydroxyd trübt. Eine Flüssigkeit, die 13,4 g $NaHSO_2$ im Liter enthielt, bedurfte so 5,27 g Na_2O, was ziemlich genau dem Aequivalentverhältniſs 1:1 entspricht. Groſsmann sieht so die Existenz eines sauren Salzes für sicher gestellt. — Verfasser bespricht alsdann die Verwendung der Hydrosulfitküpe in England und weist auf den übermäſsigen Zusatz von Zinkstaub hin, der Ueberreduction bewirkt. *Mr.*

---

[1]) Ber. 31, 2183—2185. — [2]) JB. f. 1892, S. 232. — [3]) Chem. Soc. Ind. J. 17, 1109—1111.

Berthelot. Beobachtungen über die Einwirkung von Wasserstoff auf Schwefeldioxyd und über den nascirenden Zustand [1]). — Schwefeldioxyd und Wasserstoff reagiren in trockenem Zustande erst bei Rothgluth mit einander unter Bildung von Schwefel und Wasser. Ebenso wenig reagiren Wasserstoff und schweflige Säure bei Gegenwart von Feuchtigkeit bei gewöhnlicher Temperatur, auch nicht unter Belichtung. Bei höheren Temperaturen kann man hier nicht arbeiten, da eine wässerige Lösung von Schwefeldioxyd sich schon bei 150 bis 180° in Schwefel und Schwefelsäure zerlegt. Ueberläſst man eine absolut alkoholische Lösung von Schwefeldioxyd sich selbst, so krystallisirt Schwefel aus und gleichzeitig macht sich Aldehydgeruch bemerkbar. Verfasser setzt an Stelle des status nascendi Auxiliarenergien, d. h. kleine Energiemengen, die im Stande sind, z. B. bei endothermischen Vorgängen ein Wärmeplus zu erzielen, oder bei schwach exothermen Reactionen die Reaction einzuleiten oder zu beschleunigen. Die Reaction $SO_2 + 3H_2 = 2H_2O + H_2S$ liefert eine positive Wärmetrennung von 51,8 Cal. Trotzdem kommt die Reaction bei gewöhnlicher Temperatur nicht zu Stande. Sie wird aber verwirklicht, wenn wir Zink auf Schwefeldioxyd bei Gegenwart von Schwefelsäure einwirken lassen, das hat nach Berthelot seinen Grund in der Hülfsenergie von 37,9 Cal., die bei der Einwirkung von Zink auf Schwefeldioxyd eintritt. *Mr.*

H. Wislicenus. Resistenz der Fichte gegen saure Rauchgase bei ruhender und bei thätiger Assimilation [2]). — In einem Glashause von 6800 Litern Inhalt, das dem Lichte hinreichend Zugang bot, wurden Tag- und Nachtversuche im Sommer bezw. Winter ausgeführt. Die Rauchgase wurden durch Verbrennen einer Lösung von CS_2 in Alkohol erzeugt. Bei Nacht war die Fichte völlig unempfindlich gegen diese Rauchbelästigungen, desgleichen auch im Winter. Bei thätigem Assimilationsproceſs richtet sich die Empfindlichkeit nach der Lichtmenge. Durch die Schlieſszellen wurde die Nachtpflanze vor der Giftaufnahme nicht geschützt. Die SO_2 scheint in erster Linie den Chemismus der Assimilation und erst in zweiter Linie die vitale Thätigkeit des Plasmas und die Athmung zu beeinflussen. *Tr.*

H. Wislicenus. Nachweis der schwefligen Säure in der Waldluft des Tharander Waldes [3]). — Die Ost'sche Methode

[1]) Ann. chim. phys. [7] 14, 289—293. — [2]) S.-A. a. Tharand. forstl. Jahrb. 48, 152—172; Ref. Chem. Centr. 69, II, 503. — [3]) Tharand. forstl. Jahrb. 48, 173—184; Ref. Chem. Centr. 69, II, 503.

wurde zu diesem Zwecke etwas modificirt. 1 qm grofse Holzrahmen wurden mit Rips, der 48 Stunden mit 1 proc. Salzsäure ausgelaugt, mit Wasser ausgewaschen und schliefslich mit Barytwasser möglichst stark getränkt war, bespannt. Der Stoff wurde dann vor dem Trocknen mit CO_2-haltigem Wasser besprengt und längere Zeit der Waldluft ausgesetzt. Es wurde direct die Schwefelsäure und der in HCl unlösliche Antheil ($BaSO_4$) ermittelt. Im Innern der Waldbestände wird die Aufnahme der SO_2 aus der Luft zwar vermindert, aber nicht aufgehoben. SO_2 dringt in die innerste Bestände ein, Rufs hingegen nicht. In den innersten Beständen verliert die SO_2 ihre Gewalt, da ihr die Kraft des Lichtes nicht dorthin folgt. *Tr.*

Franz Müllner. Verfahren zur Regenerirung der Alkalien aus den Ablaugen der Sulfit- und Sulfat-Zellstofffabrikation mittelst Thonerde. [D. R.-P. Nr. 96467 [1].] — Die eingedickte Ablauge wird mit Thonerde und zugleich mit einer dem Schwefelgehalt der Lauge entsprechenden Menge Kalk versetzt und calcinirt. Beim Auslaugen der Reactionsmasse geht das Alkali als Alkalialuminat in Lösung, das dann durch Kohlensäure oder schweflige Säure in wieder zu verwendende Thonerde und kohlensaures bezw. schwefligsaures Alkali zerlegt wird. *Op.*

R. F. Weinland und A. Gutmann. Ueber die Reduction der Thiosulfate zu Sulfiten durch einige Salze in alkalischer Lösung [2]. — Läfst man arsenigsaure, antimonigsaure oder Zinnoxydulsalze auf Thiosulfate einwirken, so wird dem Thiosulfat der Schwefel entzogen und es entstehen neben schwefligsaurem Salz Sulfo- oder Sulfoxyverbindungen der drei Metalloide. Läfst man tertiäres oder secundäres Natriumarsenit auf Thiosulfat einwirken, so vollziehen sich die Reactionen:

$$\text{I.}\quad AsO_3Na_3 + S_2O_3Na_2 = AsSO_3Na_3 + SO_3Na_2,$$
$$\text{II.}\quad AsO_3Na_2H + S_2O_3Na_2 = AsSO_3Na_3 + SO_3NaH.$$

In beiden Fällen entsteht also dasselbe Natriumsulfoxyarseniat neben secundärem bezw. primärem Natriumsulfit. Die Einwirkung von primärem Natriumarsenit, AsO_3H_2Na, verläuft nicht so glatt; es entsteht aufser Sulfit und einer Sulfoxyarsenverbindung Arsenbisulfid. Ebenso wenig gab die Verwendung von tertiärem Ammoniumarsenit und Ammoniumthiosulfat eindeutige Resultate. Sehr vollständig dagegen setzt sich Natriumorthoarsenit und Calciumthiosulfat um; es entstehen Calciumsulfit und Natriummonosulfoxyarseniat. Tertiäres Kalium- und Natriumantimonit reduciren

[1] Patentbl. 19, 342. — [2] Zeitschr. anorg. Chem. 17, 409—421.

ebenfalls das Thiosulfit zu Sulfit, aber es ergiebt sich hier die merkwürdige Erscheinung, daſs das Sulfoxyarseniat sich weiter zerlegt, und zwar auf der einen Seite Antimoniat, auf der anderen Seite das vollständig geschwefelte Sulfantimoniat gab. Aus Lösungen, die Kaliumthiosulfat und Kaliumorthoarsenit enthalten, scheidet sich beim Stehen Antimonsulfür, Sb_2S_3 aus und man kann aus der Lösung durch starkes Eindampfen sehr zersetzliche, unreine Krystalle erhalten, die wahrscheinlich Kaliumdisulfoxyantimoniat, $SbS_2O_2K_2H.2H_2O$, sind, eine Verbindung, die man auch direct aus Kaliumpolysulfid oder Schwefel und dem Antimoniat erhalten kann. Die Zinnoxydulsalze wirken ebenfalls stark reducirend, die Reaction ist aber auch hier nicht einfach, sondern es entstehen hier Stannosulfid, SnS, Stannat, Sulfostannat neben dem Alkalisulfit. Bei dieser Gelegenheit werden *Natriumorthosulfostannat*, $Na_4S_4Sn.12H_2O$, rhombisch nach Rammelsberg, monoklin nach aufgeführten Messungen von H. Zirngiebel, und das *Kaliumorthosulfostannat*, $K_4S_4Sn.4H_2O$, beschrieben. Die Entstehung von Stannosulfid wird auf weitergehende Reaction zwischen intermediär gebildetem Monosulfoxystannat und unverändertem Natriumstannit erklärt; ferner hat sich herausgestellt, daſs Phosphite, Hypophosphite und Nitrite Thiosulfate nicht reduciren. *Mr.*

W. Autenrieth und A. Windaus. Ueber den Nachweis und die quantitative Bestimmung der schwefligen und unterschwefligen Säure [1]). — Als Reaction zur Erkennung von schwefliger Säure neben Thioschwefelsäure ist von v. Miller und Kiliani und Fresenius angegeben, zu der Probe Zinkvitriol und Nitroprussidnatrium zu setzen. Bei Gegenwart von schwefliger Säure tritt dann je nach der vorhandenen Menge rothe Färbung oder ein rother Niederschlag auf. Die Probe ist aber nicht sehr empfindlich und wird bei steigender Thiosulfatmenge stark beeinträchtigt. Verfasser haben daher eine Fällungsreaction gesucht und eine solche in den Strontiumsalzen gefunden. *Strontiumsulfit* fällt als weiſses, amorphes, schwer lösliches Pulver aus, das der Formel $SrSO_3$ entspricht. Die Löslichkeitsbestimmung ergab, daſs 1 Thl. Strontiumsulfit sich in 30000 Thln. Wasser löst. Das *Strontiumthiosulfat* krystallisirt in klaren Prismen mit 5 Thln. Wasser, von denen das eine fester gebunden ist. Die Löslichkeit beträgt 1:3,7. *Baryumsulfit* besitzt die Löslichkeit 1:46000; Baryumthiosulfat krystallisirt aus Wasser in feinen Prismen, mit 1 Mol.

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 37, 290—300.

Wasser und löst sich in Wasser 1:480. Die Löslichkeiten der entsprechenden Calciumsalze betragen 1:800 und 1:2. Von den Salzen eignen sich also die Strontiumverbindungen am besten zum Nachweis von schwefliger Säure neben Thioschwefelsäure. Man fällt mit Strontiumnitrat, filtrirt und wäscht den Niederschlag gut aus. Der Rückstand kann dann in Säuren gelöst werden und mit Jod-Jodkalium zu Schwefelsäure oxydirt werden. Ist nicht zu wenig schweflige Säure vorhanden, so fällt schon Strontiumsulfat aus, empfindlicher wird die Reaction auf Zusatz von Baryumchlorid. Die Empfindlichkeit dieser Reaction übertrifft die Zinkvitriol-Nitroprussidprobe. Ist noch Sulfid vorhanden, so entfernt man dieses mit Zinksulfat. Zur quantitativen Bestimmung beider Substanzen titrirt man erst die Lösung mit Jod und bestimmt so die Menge von Schwefeldioxyd und Thioschwefelsäure zusammen. Dann versetzt man eine zweite Probe mit Strontiumnitrat, läfst über Nacht im Stöpselcylinder stehen, filtrirt nun durch ein trockenes Filter und titrirt das Filtrat ebenfalls mit Jod. Die Differenz ergiebt dann das Jodäquivalent für die schweflige Säure. Da Strontiumsulfit doch eine merkliche Löslichkeit besitzt, bringt man auf je 10 ccm der Lösung 0,04 ccm $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung in Abzug. Will man in einer solchen Probe Schwefelsäure bestimmen, so säuert man und verjagt das Schwefeldioxyd durch Durchleiten von Kohlensäure. Sulfidschwefel wird durch aufgeschlämmtes Cadmiumcarbonat abgeschieden. *Mr.*

Walter Feld. Die quantitative Bestimmung von Schwefelwasserstoff, schwefliger Säure und unterschwefliger Säure[1]. — Verfasser macht darauf aufmerksam, dafs die Verdrängung des Schwefelwasserstoffs aus Sulfiden durch CO_2 nur bei den leicht löslichen mit Erfolg benutzt werden kann. Vollständig wird dagegen die Zersetzung bei Gegenwart von Magnesiumchlorid, wobei sich die Reaction vollzieht: $2\,MgCl_2 + 2\,Na_2S + 2\,H_2O = Mg(SH)_2 + Mg(OH)_2 + 4\,NaCl$. Das Magnesiumhydrosulfid wird aber zum Theil hydrolysirt, zum Theil durch die Kohlensäure weiter zersetzt, unter Abgabe des gesammten Schwefelwasserstoffs. Die Zersetzung geschieht in einem Kolben; der entweichende Schwefelwasserstoff wird durch einen Aspirator langsam durch Jodlösung gezogen. Um Verluste an Jod zu vermeiden, ist zum Schlufs noch Thiosulfat vorgelegt. Zur Prüfung der Methode stellte sich Verfasser aus rohem Baryumsulfid Baryumhydroxysulfid, $BaSOH_2 + 5\,H_2O$, her, das leicht rein und schön krystallisirt erhalten

[1]) Chem. Ind. 21, 372—380.

werden kann. Schwefeldioxyd wird in derselben Apparatur durch Zusatz von Salzsäure bestimmt. Beim Thiosulfat kann man erst direct mit Jod titriren und dann das Tetrathionat in dem angegebenen Apparate mit Al und Salzsäure zu H_2S reduciren. $H_2S_2O_3$ neben SO_2 wird bestimmt durch directe Jodtitration und dann durch Reduction des Tetrathionats wie oben. Oder man versetzt das Thiosulfatsulfit mit $HgCl_2$, womit sich das Thiosulfat zu Sulfür umsetzt und setzt nun Salzsäure zum Freimachen der schwefligen Säure hinzu. Sulfide, Sulfite, Thiosulfate werden neben einander wie folgt bestimmt. Zuerst wird das Sulfid mit $MgCl_2$ und CO_2 zersetzt, dann setzt man zu dem kalten Kolbeninhalt $MgCl_2$ und HCl und bestimmt die Menge des Sulfits. Schliefslich titrirt man eine neue Probe direct mit Jod und reducirt mit Al und Salzsäure. Zum Schlufs wird noch ein sehr complicirtes Beispiel für obigen Analysengang gegeben. *Mr.*

Philip E. Browning und Ernest Howe. Die Entdeckung von Sulfiden, Sulfaten, Sulfiten und Thiosulfaten neben einander[1]). — 0,1 g Substanz wird in 10 ccm Wasser gelöst und mit einem Alkalihydroxyd schwach, aber deutlich alkalisch gemacht. Dann setzt man Zinkacetat hinzu und filtrirt. Der Niederschlag enthält den eventuell vorhandenen Schwefelwasserstoff und wird daraufhin näher untersucht. Das Filtrat hingegen wird schwach essigsauer gemacht und nun Baryumchlorid hinzugesetzt und durch ein doppeltes Filter filtrirt. Das Filtrat wird mit Jod bis zur bleibenden Gelbfärbung versetzt und darauf mit salzsaurer Zinnchlorürlösung entfärbt. Tritt ein Niederschlag ein, so ist ein Sulfit zugegen. Das Filtrat von diesem Niederschlag wird mit Brom oxydirt und die Lösung wieder mit Zinnchlorür entfärbt; ein Niederschlag deutet Thioschwefelsäure an. *Mr.*

A. Longi u. L. Bonavia. Bestimmung der Dithionsäure neben anderen Säuren des Schwefels[2]). — Die Trennung der Dithionsäure von den anderen niederen Oxydationsstufen des Schwefels beruht auf der auffallenden Beständigkeit der Dithionsäure gegen Oxydationsmittel. Alle anderen Säuren des Schwefels werden nämlich durch Kaliumpermanganat oder durch Hypobromite in Schwefelsäure übergeführt. Die gebildete Schwefelsäure kann man alsdann durch vorsichtigen Zusatz von Baryumacetat entfernen. Dann kocht man die Dithionsäurelösung längere Zeit unter Zusatz von $BaCl_2$ mit Königswasser oder mit Kaliumchlorat

[1]) Sill. Am. J. [4] 6, 317—322; Zeitschr. anorg. Chem. 18, 371—377. —
[2]) Gazz. chim. ital. 28, I, 341—344.

und Salzsäure. Es geht dann die gesammte Dithionsäure in Schwefelsäure über. (Vgl. S. 390.) *Mr.*

Berthelot. Ueber die Wärmemengen, die bei der Einwirkung geringer Mengen Wasser auf überschüssige Schwefelsäure frei werden [1]. — Verfasser erhielt folgende Zahlen:

$$20\,H_2SO_4 + H_2O = + 7{,}50 \text{ Cal.}$$
$$20\,H_2SO_4 + 2\,H_2O = + 7{,}25 \text{ Cal.}$$
$$20\,H_2SO_4 + 3\,H_2O = + 7{,}07 \text{ Cal.}$$
$$20\,H_2SO_4 + 4\,H_2O = + 6{,}93 \text{ Cal.}$$

Mr.

Herbert N. Morris. Die Dämpfe erhitzter Schwefelsäure [2]. — Verfasser bestätigt die auch schon von anderen Schwefelsäuretechnikern gemachte Beobachtung, daſs sich die von erhitzter Schwefelsäure aufsteigenden weiſsen, sauren Nebel nur äuſserst schwierig condensiren, selbst wenn man sie durch Wasser von 15° und durch Koksscrubber streichen läſst. Diese weiſsen Dämpfe treten besonders heftig auf, wenn ein starker, trockener und feuchter Luftstrom über die erhitzte Schwefelsäure geleitet wird. Das Auftreten der Dämpfe begann bei 135° und war bei 200° sehr stark. Die aus dem Kamin entweichenden unabsorbirten weiſsen Nebel enthielten nur sehr wenig Schwefelsäure. Der Gesammtverlust in einem Versuche betrug 8,53 Proc., davon waren aber nur 1,35 Proc. condensirbar. Erhitzt man rauchende Schwefelsäure und leitet trockene Luft darüber, so tritt bemerkenswerther Weise keine Nebelbildung ein. Der weiſse Dampf wurde weder durch Wasser, Schwefelsäure verschiedener Stärke, Natronlauge, Sodalösung, Kalkwasser, Ammoniak, noch durch Oberflächenwirkung condensirt. Dagegen verschwanden die Dämpfe, wenn sie längere Zeit mit Wasser in Berührung blieben. Selbst wenn gasförmiges Ammoniak und die weiſsen Nebel zusammentreffen, oder wenn diese durch Chlorbaryumlösung gezogen werden, tritt keine annähernd vollständige Absorption ein. In Koksthürmen nahm zwar die Acidität, aber nicht die Dichte der Nebel ab. *Mr.*

Berthelot. Einwirkung von Wasserstoff auf Schwefelsäure [3]. — Concentrirte Schwefelsäure dient häufig auch bei analytischen Arbeiten zum Trocknen von Wasserstoffgas. Verfasser macht nun darauf aufmerksam, daſs schon bei gewöhnlicher Temperatur und besonders bei höheren Temperaturen Wasserstoff concentrirte Schwefelsäure unter Bildung von Wasser und Schwefeldioxyd zersetzt. Bei Belichtung verläuft die Reaction in wesentlich

[1]) Ann. chim. phys. [7] 13, 77. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 17, 435—436. — [3]) Ann. chim. phys. [7] 13, 64—70.

gröfserem Umfange. Dagegen ist die concentrirte Schwefelsäure nicht im Stande, Knallgas in Wasser zu verwandeln, es vollziehen sich hier zwei Reactionen mit verschiedener Geschwindigkeit, zuerst Reduction von H_2SO_4 zu SO_2 und gleichzeitig langsame Rückoxydation des SO_2. Mischt man 12,8 ccm H_2, 6,0 ccm O und 42,4 ccm SO_2, so beginnt eine Reaction erst über 100°. Bei 280° wird auf Kosten des Glases Natriumsulfat gebildet, während der Wasserstoff unangegriffen bleibt. Ebenso wenig reagiren SO_2 und H_2, für sich selbst bis 280° erhitzt, nicht mit einander. Ebenso wenig wird $HNO_3 + 2H_2O$ durch Wasserstoff verändert, weder im Lichte, noch in der Hitze. Zum Schlufs sucht Verfasser eine thermochemische Deutung dieser Reactionen zu geben. *Mr.*

Berthelot. Beobachtungen über die Einwirkung der Schwefelsäure auf Metalle [1]. — Bei der Auflösung eines Metalles in Schwefelsäure kann der Wasserstoff einfach als solcher abgeschieden werden, oder ganz oder zum gröfsten Theil verwendet werden, einen Theil der Schwefelsäure zu reduciren. Diese Reaction geht dann durch alle Stufen der Schwefelverbindungen hindurch, bis schliefslich elementarer Schwefel ausgeschieden werden kann, oder es bilden sich neben Sulfiten basische Sulfate. Zink liefert mit concentrirter Schwefelsäure bei Ausschlufs der Luft bei 20° etwa 4 ccm H_2 in zehn Tagen, bei 100° in einer Stunde 2,4 ccm. Bis 150° entwickelt sich nur reiner Wasserstoff, bei noch höherer Temperatur wird gleichzeitig SO_2 gebildet. Zinksulfid hatte sich in diesem Versuche nicht gebildet. Die Bildung der schwefligen Säure ist offenbar eine Folge der Einwirkung des Wasserstoffs auf die Schwefelsäure. Unter bestimmten Concentrationsbedingungen entwickelt Zink mit Schwefelsäure der Hauptsache nach Schwefelwasserstoff, und zwar mit einer Säure vom Siedepunkt 199°, welche 78 Thle. H_2SO_4 und 22 Thle. H_2O enthält. Diese Bildung des Schwefelwasserstoffs gehört in dieselbe Kategorie von Reactionen, die zur Bildung von hydroschwefligsaurem Zink und schliefslich zu Zinksulfid, bei Einwirkung von Zink auf schweflige Säure führen. Behandelt man Zinksulfid mit verdünnteren Säuren, so entwickelt sich immer Schwefelwasserstoff, dagegen mit concentrirter Schwefelsäure zuerst etwas Schwefelwasserstoff, dann aber neben Schwefel Schwefeldioxyd. Schwefelwasserstoff wirkt seinerseits auf Schwefelsäure unter 70 Proc. nicht mehr merklich ein. — Beim Eisen hört die Einwirkung concentrirter Schwefelsäure bald auf, da sich auf dem

[1] Ann. chim. phys. [7] 14, 176—204.

Eisen ein schwarzer, glänzender Ueberzug bildet. Erst bei 145° entwickeln sich erhebliche Mengen von Wasserstoff und Schwefeldioxyd; die Menge des Dioxyds steigt mit der Temperatur. Beim Nickel bildet sich eine Spur Nickelsulfid, dagegen wurde bei gewöhnlicher Temperatur keine Gasentwickelung beobachtet. Mit Schwefeldioxyd bildet Nickel Sulfid und grüne, lösliche Salze. Aehnlich verhält sich Cadmium; nur wird kein Sulfid beim Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure gebildet. Blei entwickelt mit concentrirter Schwefelsäure neben unlöslichem Bleisulfat ziemlich stetig Wasserstoff und auch etwas Sulfid. Die Säure $SO_4H_2 . H_2O$ liefert nur wenig Wasserstoff, während verdünntere Säure das Blei erst bei 100° langsam angreift. Bei 150° beginnt bei concentrirter Säure die Bildung von SO_2. Ein feiner Ueberzug von Bleisulfat über das Blei macht es aufserordentlich widerstandsfähig. Bleisulfid und concentrirte Schwefelsäure verhält sich ähnlich wie Zinksulfid zu derselben Säure. Schweflige Säure schwärzt wohl Blei, greift es sonst aber nicht an, ebenso wird Quecksilber vom Dioxyd nicht angegriffen. Ganz analog verhält sich Silber. Beim Kupfer beobachtet man ganz ähnliche Erscheinungen. *Mr.*

Berthelot. Directe Einwirkung von Quecksilber auf Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur [1]). — Concentrirte Schwefelsäure greift Quecksilber an, wenn es damit längere Zeit bei 20° geschüttelt wird. Die Reactionsproducte sind SO_2 und ein basisches Quecksilbersulfat. Gleichzeitig entsteht etwas schwarzes Quecksilbersulfid. Es scheint nach den Versuchen des Verfassers, dafs die Bildung des Quecksilbersulfats, wenn das System sonst unverändert bleibt, nach einiger Zeit zu einem Gleichgewicht führt. *Mr.*

Charles Baskerville und F. W. Miller. Die Zersetzung von concentrirter Schwefelsäure durch Quecksilber bei gewöhnlicher Temperatur [2]). — Pitman hat die Beobachtung von Baskerville und Miller [3]) bestritten, wonach eine Schwefelsäure von $d = 1{,}84$ bei 20° bei Gegenwart von Quecksilber Schwefeldioxyd entwickelt. Verfasser corrigiren ihre Angaben dahin, dafs sie mit der Säure von $d = 1{,}84$ eine Säure von 99,70 Proc. H_2SO_4 gemeint, wo hingegen die Säure von 95,6 Proc., die ebenfalls $d = 1{,}84$ hat, keine schweflige Säure entwickelt. *Mr.*

Jas. Lewis Howe u. E. A. O'Neal. Die Bildung von Alaunen

[1]) Ann. chim. phys. [7] 13, 70—72. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 20, 515—516; Chem. News 77, 191. — [3]) JB. f. 1897, S. 976.

durch Elektrolyse [1]). — Der zur Elektrolyse verwendete Apparat bestand aus einer Platinschale, einem Diaphragma, das aus dem unteren Theile einer porösen Thonzelle gefertigt war, und einer Platinspirale. Um Eisenalaun zu bereiten, wurde als innere Flüssigkeit eine stark schwefelsaure Lösung von Ferrosulfat, als äufsere Flüssigkeit eine gesättigte Lösung von Ferrosulfat und Ammonsulfat verwendet, die gleichfalls angesäuert war. Bei einer Stromstärke von 0,04 Amp. und mit sechs Elementen Spannung hatten sich nach 48 Stunden octaëdrische Eisenammonalaunkrystalle gebildet. In analoger Weise zu Eisennatriumalaun zu kommen, gelang nicht. *Eisenrubidiumalaun*, $Rb.Fe(SO_4)_2 + 12H_2O$, und *Eisencäsiumalaun*, $CsFe(SO_4)_2 + 12H_2O$. Diese beiden Alaune wurden aus Ferrosulfat und Rubidium- bezw. Cäsiumsulfat dargestellt und besitzen dieselben violette Farbe. Rubidiumalaun ist sehr leicht und Cäsiumalaun fast unlöslich in Wasser. Von Kobaltalaunen wurden *Kobaltrubidiumalaun*, $Rb.Co(SO_4)_2 + 12H_2O$, und *Kobaltcäsiumalaun*, $CsCo(SO_4)_2 + 12H_2O$, bereitet. Sie bilden tiefblaue Octaëder, die in trockener Luft beständig sind, in feuchter Luft aber zersetzt werden. Elektrolysirt man in schwefelsaurer Lösung Ammoniumchromat, so entsteht Ammoniumchromalaun am negativen Pole. Versuche, welche die Darstellung von Manganalaunen bezweckten, verliefen resultatlos. Da Oxydsalze des Rutheniums nicht existiren, so wurde versucht, durch elektrolytische Reduction des Nitrosochlorids zu einem Alaun zu gelangen. Cäsiumrutheniumnitrosochlorid, Cs_2RuCl_5NO, das einige Zeit mit Schwefelsäure gekocht war, wurde elektrolytisch reducirt in der Hoffnung, dafs die Nitrosogruppe als Ammoniak abgespalten werden möchte, dreiwerthiges Ruthenium hinterlassend, das in Anwesenheit von Schwefelsäure und Cäsiumsulfat Veranlassung zur Alaunbildung hätte geben können. Alaunbildung trat jedoch nicht ein, nur RuO_4 war in grofser Menge entstanden. *Tr.*

R. Rosenlecher. Zur Gehaltsbestimmung der rauchenden Schwefelsäure und des Schwefelsäureanhydrids [2]). — Die Schwierigkeit der Gehaltsbestimmung in Oleumsorten liegt allein in der Probenahme. Zunächst kann der Fall eintreten, dafs die Probe sich durch Krystallisation theilweise entmischt; in diesem Falle kann man sich durch Aufthauen bei Temperaturen bis 40° helfen. Schwieriger ist es aber, das Oleum zur Wägung zu bringen. Selbst die von Lunge angegebene Pipette giebt nur bei sorg-

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 20, 759—765. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. 37, 209—217.

samer Handhabe zuverlässige Resultate und ihr Gebrauch ist zeitraubend. Dem Verfasser dient zur Probenahme eine auf beiden Seiten capillar ausgezogene Glasröhre, wobei die Capillarenden 4 bis 5 und 5 bis 6 cm betragen. Das nicht ausgezogene Glasrohr wird zu einer dünnwandigen Kugel aufgeblasen und die Capillaren werden etwas gebogen, so dafs sie etwa einen Winkel von 130 bis 140° bilden. Die Capillaröffnung des längeren Schenkels darf $^1/_2$ mm Weite nicht überschreiten und soll bei hochprocentigen Oleumsorten nicht mehr als $^1/_4$ mm betragen. Durch diese Oeffnung saugt man langsam etwas von der Säure auf, reinigt aufsen durch Filtrirpapier und bringt nun die Probe zur Wägung, wobei man immer darauf achtet, dafs man das Röhrchen nicht mit den warmen Händen anfafst. Zur Entleerung und Verdünnung schiebt man das Röhrchen in eine wagerecht gehaltene Stöpselflasche, in der etwas Wasser sich befindet, und verstöpselt rasch. Durch Schütteln wird das Röhrchen zertrümmert. Nachdem sich die weifsen Nebel gelöst haben, titrirt man die Säure mit p-Nitrophenol als Indicator. Diese Methode hat sich in der Schwefelsäurefabrik der Muldener Hütten vorzüglich bewährt. *Mr.*

F. W. Küster und A. Thiel. Bestimmung der Schwefelsäure bei Gegenwart von Eisen[1]). — Jannasch und Richards[2]) haben nachgewiesen, dafs die Bestimmung der Schwefelsäure durch Chlorbaryum bei Gegenwart von Eisen deshalb unrichtig ausfällt, weil Eisen, und zwar als Ferrisulfat, mit in den Baryumniederschlag geht. Da das Ferrisulfat nun nicht glühbeständig ist, sondern beim Erhitzen SO_3 abgiebt, wird das Resultat der Bestimmung trotz des mitgerissenen Eisens zu niedrig ausfallen. Verfasser haben diese Resultate durch eigene Versuche geprüft und richtig befunden. Sie weisen nun darauf hin, dafs, da das Eisen nur als Ferriform in den Niederschlag geht, es unschädlich gemacht werden kann, wenn man die Ferriionen ausfällt oder sie in eine gelöste, aber complexe und deshalb unwirksame Verbindung überführt. Man kann zum Beispiel so verfahren, dafs man das Ferriion durch Ammoniumhydroxyd in Form von unlöslichem Eisenhydroxyd abscheidet und nun erst Baryumchlorid zusetzt. Dann fällt reines, eisenfreies Baryumsulfat nieder, während nun nachträglich der erste Niederschlag von Eisenhydroxyd wieder mit Salzsäure gelöst wird. Als Complexbildner eignen sich Oxalate und Tartrate; bei Zusatz der letzteren ist das Baryumsulfat schwach lachsfarben durch eine sehr geringe Menge Eisen. *Mr.*

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 19, 97—103. — [2]) JB. f. 1889, S. 2334.

Max Reuter. Notiz über ein Verfahren zur Titration der gebundenen Schwefelsäure [1]). — Zur Bestimmung von gebundener Schwefelsäure bedient sich der Verfasser der Methode von Andrews, die darauf beruht, dafs die Alkalisulfate mit salzsaurer Baryumchromatlösung gefällt werden und im mit Kalk neutralisirten Filtrat das vorhandene Alkalichromat jodometrisch bestimmt wird. Zu dem Zwecke werden 3 bis 4 g gefälltes Baryumchromat mit 30 ccm rauchender Salzsäure zu 1 Liter gelöst und 150 ccm dieser Lösung zu der Sulfatlösung gesetzt und nun die siedende Lösung mit gepulvertem Calciumcarbonat versetzt. Das Filtrat versetzt man mit Jodkalium, säuert mit 5 ccm concentrirter Salzsäure an und titrirt nach fünf Minuten mit $^1/_{10}$-Normal-Thiosulfatlösung. Die erhaltenen Zahlen sprechen für die Brauchbarkeit der Methode. *Mr.*

F. Telle. Volumetrische Bestimmung der gebundenen Schwefelsäure [2]). — Die Bestimmungsmethode beruht auf der auch von Anderen angegebenen Methode, die Schwefelsäure in schwach salzsaurer Lösung mit Baryumchloridlösung von bekanntem Gehalt zu fällen, darauf eine schwach alkalische Chromatlösung zuzufügen und dann zu filtriren. Im Filtrat wird dann der Ueberschufs des Chromats jodometrisch bestimmt. Bei Bestimmung der Schwefelsäure in Wasser werden 300 ccm auf 10 ccm eingedampft, mit Salzsäure angesäuert und auf ein bekanntes Volumen verdünnt; dann wird wie oben verfahren. Bei Weinuntersuchungen wird der Abdampfrückstand genommen. Da hier die Phosphate störend wirken können, entfernt man diese vorher durch Zusatz von etwas ammoniakalischer Chlorcalciumlösung. *Mr.*

Felix Marboutin und Marcel Moliné. Bemerkung über die volumetrische Bestimmung der gebundenen Schwefelsäure [3]). — Die von Telle und von Robin empfohlene Abänderung der Methode der Verfasser, die Kaliumchromatlösung und die Chlorbaryumlösung äquivalent zu machen, bedeutet keinen Fortschritt, da so immer Chrom und Baryum gelöst bleiben. Bei der Verwendung der Methode für die Bestimmung der Schwefelsäure in Wasser mufs man die organische Substanz durch rauchende Salpetersäure zerstören. Auch empfiehlt es sich, das schwefelsaure Baryum längere Zeit bei mittlerer Temperatur zu digeriren, ehe man es abfiltrirt. *Mr.*

C. Schall und S. Kraszler. Ueber die elektrolytische Darstellung eines neuen Dithionsulfids, sowie über diejenige von Dithion-

[1]) Chemikerzeit. 22, 357. — [2]) J. Pharm. Chim. [6] 7, 165—170. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 19, 713—717.

disulfiden [1]. — Verfasser elektrolysirten Kaliumxanthogenate in wässeriger Lösung mit einem Strom von 1 bis 3 Amp. und erhielten dabei an der Anode die entsprechenden Disulfide als unkrystallisirbare Oele. Die Versuche, aus Ammoniumdithiocarbamat Thiuramsulfid, $(NH_2CS)S{-}S(CSNH_2)$, herzustellen, waren nur theilweise erfolgreich. Aus diäthyldithiocarbaminsaurem Diäthylammonium bildet sich in der Kälte Tetraäthylthiuramsulfid, $[(C_2H_5)_2N.CS]S{-}S[CS.N.(C_2H_5)_2]$, das während der Elektrolyse ausgeäthert und aus der Aetherlösung krystallisirt erhalten wurde. Bei der Elektrolyse von phenylthiocarbazinsaurem Kalium entstand merkwürdiger Weise Diphenylthiocarbazid, $CS(NH.NHC_6H_5)$. Aus äthyltrithiokohlensaurem Kalium wurde Dithiondisulfid, $(C_2H_5.SC){-}S{-}S{-}(CSC_2H_5)$, erhalten, das beim Behandeln mit Anilin Thiocarbanilid, Schwefel, Mercaptan und Schwefelwasserstoff giebt. *Mr.*

Selen. Tellur.

Victor Lenher. Das Atomgewicht und Derivate des Selens [2]. — Verfasser bestimmte durch Vertreibung des Selens aus dem leicht in sehr reinem Zustande zu gewinnenden Silberselenit mittelst Salzsäuregas und Wägung bezw. Reduction des entstandenen Silberchlorids das Atomgewicht des Selens. Eine weitere Methode bestand darin, aus dem Ammoniumbromoselenat durch Hydroxylamin das Selen quantitativ auszufällen. Als Mittel aller Bestimmungen ergab sich als Atomgewicht des Selens die Zahl 79,314. Aufserdem untersuchte der Verfasser eine ganze Reihe von Salzen. Zunächst gelang es nicht, ein ganz reines Natriumselenit darzustellen. Dagegen erhält man bei Einwirkung von Brom auf Bromammoniumlösungen, in denen Selen suspendirt ist, sehr leicht reines reguläres Bromoselenat, $(NH_4)_2SeBr_6$, das sich sehr gut aus verdünnter Bromwasserstoffsäure umkrystallisiren läfst. Das Kaliumbromoselenat entsprach der Beschreibung von Muthmann und Schäfer. Lithium, Natrium, Cadmium und Baryum geben keine Bromoselenate. Dagegen wurde ein schön rothes *Rubidium-* und *Cäsiumbromoselenat* erhalten. Die Lösungen in Wasser sind farblos. Die Löslichkeit der Salze nimmt ab in der Reihe K, NH_4, Rb, Cs. Ein Thalliumsalz scheint nicht zu existiren, vielmehr dürfte die Thalloverbindung unter dem Einflufs von

[1] Zeitschr. Elektrochem. 5, 225—226. — [2] Amer. Chem. Soc. J. 20, 555—578.

$SeBr_4$ in Thalliverbindung übergehen. Organische Bromoselenate wurden erhalten durch Zusammengiefsen von alkoholischen Lösungen von Aminhydrobromid und Selentetrabromid. Dargestellt wurden so *Methylaminbromoselenat*, *Aethylaminbromoselenat*, *Dimethylaminbromoselenat* und *Trimethyl-* und *Tetraäthylammonbromoselenat*. Es sind dies rothe, aus Alkohol gut in hexagonalen Tafeln krystallisirende Substanzen, die durch Wasser sofort zersetzt werden. Anilin und Diphenylamin bilden keine Bromoselenate; vielmehr tritt Ausscheidung von Selen ein. Phenylhydrazin wirkt auf Bromselen ebenso wie Hydroxylamin ein. Es wurden ferner ein Pyridin- und Piperidinbromoselenat, dagegen keine entsprechende Chinolinverbindung erhalten. Versuche, durch Zusammenschmelzen von Selen mit Selendioxyd oder durch Erhitzen von Se_2Br_2 mit Ag_2O ein niederes Selenoxyd zu bereiten, verliefen ergebnifslos. *Mr.*

Victor Lenher und Edgar F. Smith. Ammoniumselenid[1]. — Bineau hat beim Zusammenbringen von Ammoniakgas und Selenwasserstoff ein weifses, krystallisirtes Product erhalten, welches er als Ammoniumselenid erkannte und dessen Lösung in Wasser sich an der Luft sofort zersetzte. Verfasser erhielten gelegentlich eines Versuches, durch Einleiten von Selenwasserstoff in eine Ammonmolybdatlösung Selenomolybdate darzustellen, schwarze, gut ausgebildete orthorhombische Krystalle, die sich nach der Analyse als Ammoniumselenid erwiesen. In Wasser löst sich die Substanz zu einer tiefrothen Flüssigkeit, die im frischen Zustande aus Metalllösungen deren Selenide fällt, sich aber bei längerem Stehen unter Abscheidung von Selen zersetzt. Es ist immerhin möglich, dafs die dunkle Färbung von fein vertheiltem oder gelöstem Selen herrührt. *Mr.*

James F. Norris. Einige selenhaltige Doppelsalze[2]. — Selentetrachlorid giebt mit aliphatischen Aminen keine Doppelverbindungen, wohl aber das Selenoxychlorid und das Selentetrabromid. Allgemein sind diese substituirten Ammoniakdoppelverbindungen complexer als die einfachen Ammoniakdoppelsalze. Trimethylaminselenoxychlorid, $SeOCl_2.(CH_3)_3N.HCl$, wird aus Selentetrachlorid und Trimethylamin bei längerem Stehen der stark salzsauren Lösung im Exsiccator erhalten. Monokline Krystalle, die in Wasser, Alkohol und Salzsäure sehr leicht, in Aether dagegen unlöslich sind und aus salzsäurehaltigem Alkoholäther umkrystallisirt werden. Krystallisirt man die Verbindung aus Alkoholäther ohne Salzsäure um, so erhält man milchige Platten

[1] Amer. Chem. Soc. J. 20, 277—278. — [2] Amer. Chem. J. 20, 490—508.

der Verbindung $SeOCl_2 . SeO_2 . 2(CH_3)_3 . N . HCl . H_2O$, die man auch aus 2 Mol. $SeCl_4$ und 1 Mol. $(CH_3)_3N$ erhalten kann. Die Verbindung $SeBr_4 . SeOBr_2 . 2(CH_3)_3N . HBr$ wird beim Verdampfen von 2 Mol. $SeBr_4$ und 1 Mol. $(CH_3)_3N$ mit Bromwasserstoff erhalten und bildet lange, rothe Nadeln. $SeBr_4\ 2(CH_3)_2N . HBr$ erhält man bei Gegenwart von viel Amin neben dem vorigen Salz. Es krystallisiren erst Gemische beider Salze und zuletzt reines Salz obiger Zusammensetzung in rothen, octaëdrischen Krystallen. Läſst man auf das Selenbromidoxybromid-Salz Brom einwirken, so erhält man ein Perbromid, $SeBr_4 . 2[(CH_3)_3N . HBr_2]$, das in Berührung mit Wasser wieder Brom abgiebt, sich aber aus bromhaltiger Bromwasserstoffsäure umkrystallisiren läſst. Eine Verbindung des Perbromids mit Trimethylaminhydrobromid, $SeBr_4 . 2[(CH_3)_3N . HBr_2] . (CH_3)_3 . N . HBr$, erhält man aus 5 Mol. Amin und 1 Mol. $SeBr_4$ in bromhaltiger Bromwasserstoffsäure. Die Verbindung giebt an Wasser 2 Atome Brom ab. Ein Selenoxychloriddimethylaminchlorid, $2SeOCl_2 . 3(CH_3)_2NH . HCl$, wird ähnlich wie die entsprechende Trimethylaminverbindung erhalten und zwar in monoklinen Prismen. $SeO_2 . (CH_3)_2NH . HCl$ entsteht beim Umkrystallisiren des vorigen Salzes aus Alkoholäther, oder direct aus den Componenten. Bringt man viel $SeBr_4$ mit Dimethylamin in concentrirter Bromwasserstoffsäure zusammen, so erhält man $2SeBr_4 . SeBr . 3(CH_3)_2NH . HBr$ in dunkelbraunen Platten, die beim Lösen in Wasser Selen abscheiden. Aus 1 Mol. $SeBr_4$ und 2 Mol. Amin erhält man in verdünnter Bromwasserstoffsäure $SeBr_4 . 2(CH_3)_2NH . HBr$ in rothen, prismatischen Krystallen. Aehnlich wie die entsprechenden Perbromide beim Trimethylamin wurden noch erhalten: $SeBr_4 . 2[(CH_3)_2NH . HBr_2]$ und $SeBr_4 . 2[(CH_3)_2NH . HBr_2](CH_3)_2NH . HBr$. *Mr.*

Alfonso Cossa. Ueber die Anwesenheit von Tellur in den Eruptionsproducten der Insel Vulcano. [Lipari] [1]). — Die besonders durch ihren Fluorgehalt ausgezeichneten Eruptionsproducte des Vulcans auf Lipari enthalten, wie eine genaue Untersuchung ergab, auſser dem schon von diesem Fundorte bekannten Selen auch *Tellur* und zwar ist Tellur in noch etwas gröſserer Menge vorhanden als Selen. *Mr.*

R. Metzner. Ueber das Atomgewicht des Tellurs [2]). — Verfasser stellte sich nach der Methode von Ditte, die in der Dissociation von Tellurwasserstoff bei 500° besteht, ein reines krystallisirtes Tellur her. Das Tellur wurde in tellurige Sänre verwandelt

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 15, 205—206. — [2]) Compt. rend. 126, 1716—1719.

und letztere in concentrirte Schwefelsäure, die mit wenig Wasser verdünnt war, eingetragen. Auch kann man direct Tellur in concentrirte Schwefelsäure eintragen. Man erhält so reines Tellursulfat, TeO_2SO_3. Aus dem anfänglichen Gewicht des Tellurs und dem gefundenen Tellursulfat wird das Atomgewicht zu 127,9 bestimmt. Die Controlbestimmung geschah durch Reduction von telluriger Säure, die durch CO bewirkt wurde. Um das Tellur an Verflüchtigung zu hindern, wurde die tellurige Säure sorgsam mit Silber gemischt, mit dem das Tellur sich zu einem Tellurid verbindet. Man erhält so ein mit obiger Zahl identisches Atomgewicht. *Mr.*

H. Wilde. Ueber das Atomgewicht des Tellurs in Beziehung zu den multiplen Proportionen der Atomgewichte anderer Körper [1]). — Verfasser greift auf das von Dumas formulirte Gesetz zurück, wonach bei drei einfachen Körpern derselben Gruppe das Aequivalent des mittleren Körpers immer gleich dem algebraischen Mittel aus den Aequivalenten des Anfangs- und Endgliedes ist. Obwohl Stas diese Speculation als viel zu hypothetisch und im Widerspruch mit dem Versuch zurückgewiesen hat, hält Verfasser das Princip von Dumas für richtig und findet dafür eine Bestätigung in der Bestimmung des Atomgewichtes des Tellurs von Metzner = 127,9. Letztere Zahl kommt dem theoretischen Zahlenwerthe 128, der aus der Triade S, Se, Te = 32, 80, 128 abgeleitet ist, aufserordentlich nahe. Verfasser findet sogar bei einer Discussion der Werthe von Metzner, dafs diese viel besser auf 128,0 als auf 127,9 stimmen. *Mr.*

Charles H. Fulton. Die Untersuchung von Tellurerzen [2]). — Da Tellurerze wegen ihres häufig sehr beträchtlichen Goldgehaltes in neuerer Zeit sehr wichtig geworden sind, hat Verfasser es unternommen, die üblichen Goldproben bei Tellurerzen zu prüfen. Es zeigt sich dabei, dafs bei steigendem Tellurgehalt die üblichen Methoden zu niedrige Werthe geben, woran vor allem die Absorption durch die Tiegelschlacke schuld ist. Auch empfiehlt es sich, den Zusatz von Glätte wesentlich zu erhöhen, wenn man gute Resultate erzielen will. *Mr.*

James F. Norris und Henry Fay. Die jodometrische Bestimmung des Tellurs [3]). — Verfasser gelangten bei Versuchen, ihre für das Selen [4]) ausgearbeitete Methode auf das Tellur aus-

[1]) Compt. rend. 127, 613—616. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 20, 586—597. — [3]) Amer. Chem. J. 20, 278—283. — [4]) Daselbst 18, 703; JB. f. 1896, S. 2088.

zudehnen, nicht zum Ziel, da kein scharfer Endpunkt erreicht wurde. Sie behandeln daher das tellurigsaure Salz in stark alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat, wobei sich die Reaction vollzieht: $2\,KMnO_4 + 3\,TeO_2 = K_2O + 2\,MnO_2 + 3\,TeO_3$. Das Mangandioxyd bleibt in Lösung entweder als Manganit oder als Tellursäureverbindung, MnO_2TeO_3. Darauf setzt man Kaliumjodid und Schwefelsäure hinzu unter guter Kühlung und titrirt das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat. Der Vorgang läfst sich in einer Gleichung wie folgt zusammenfassen: $2\,KMnO_4 + 3\,TeO_2 + 4\,KJ + 5\,H_2SO_4 = 3\,TeO_3 + 3\,K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 5\,H_2O + 4\,J$. *Mr.*

R. Metzner. Ueber einige Verbindungen des Selens und des Tellurs [1]). — Zur Darstellung der Selensäure empfehlen sich besonders zwei Wege. 1. Oxydation von seleniger Säure mittelst Permangansäure, die aus Baryumpermanganat in reinem Zustand in Lösung dargestellt werden kann, und 2. Elektrolyse von Kupferseleniat. Die Löslichkeit des letzteren Salzes hängt sehr von der Temperatur ab; bei 15° lösen sich in einem Liter H_2O 257 g, bei 35° 346 g und bei 55° 435 g Seleniat. Bei 70° tritt Zersetzung ein, dabei bildet sich ein grüner, in kaltem Wasser wenig löslicher Niederschlag, der die Formel $2(CuOSeO_3)CuO.5\,H_2O$ besitzt. Krystallisirt man das gewöhnliche blaue Kupferseleniat aus stark selensaurer Lösung um, so erhält man weifse Tafeln, die der Formel $CuSeO_4.2\,H_2O$ entsprechen und die bei 100° ein Mol. Wasser verlieren. Bei der Elektrolyse wurde mit 2 bis 3 Volt und circa 5 Ampère gearbeitet. Man erhält auf diese Weise nach Abscheidung des Kupfers eine reine Selensäurelösung. Concentrirt man diese Lösung bis 210°, so erhält man eine gummiartige Masse, die selbst bei —80° nur sehr langsam Krystalle abscheidet. Man hat es hier mit Ueberschmelzung zu thun, da so gewonnene Krystalle schon in der Nähe des Nullpunktes weitere Mengen des Syrups zum Krystallisiren bringen. Die Krystalle besitzen die Zusammensetzung $SeO_4H_2.H_2O$ und schmelzen bei 15°. Concentrirt man die Selensäurelösung noch weiter im Vacuum, so erhält man schliefslich eine weifse krystalline Masse der Zusammensetzung SeO_4H_2. Das Monohydrat schmilzt erst bei 57°. Die Dampfdrucke betragen bei:

100°	15,8 mm Hg	190°	32,0 mm Hg
105°	21,0 „	210°	37,0 „
140°	28,3 „		

[1]) Ann. chim. phys. [7] 15, 203—288; Compt. rend. 127, 52—54.

Die Drucke sind also beträchtlich kleiner als bei der Schwefelsäure. Die Schmelzwärme und Lösungswärme der beiden Hydrate beträgt:

	Lösungswärme	Schmelzwärme
SeO_4H_2 (fest)	+ 13,35 Cal.	— 3,45 Cal.
$SeO_4H_2H_2O$ (fest) . . .	+ 7,45 „	— 4,75 „

Die Neutralisationswärmen der neutralen Kali- und Natronsalze entsprechen den für Schwefelsäure gefundenen, während die Zahlen für die Biseleniate niedriger sind. Ganz Aehnliches gilt für die Neutralisationswärmen des Baryums, Bleis und Kupfers, während die Zahl für Silber höher ausfällt als bei Sulfat, woran die geringe Löslichkeit des Seleniats — 1,20 g im Liter — schuld ist. Aus seinen Rechnungen schliefst Verfasser weiter, dafs dem Uebergang der selenigen in die Selensäure eine negative Wärmetönung von — 14,7 Cal. entspricht. Daraus wird die schwierige Oxydirbarkeit der selenigen Säure, sowie die Zersetzung von SeO_3 bei 230° in SeO_2 und O erklärt. Löst man selenige Säure in rauchender Schwefelsäure auf, so erhält man Selenigsäuresulfat in Form von sehr hygroskopischen Nadeln der Zusammensetzung SeO_2SO_3. Bildungswärme + 4,3 Cal. Ueber die Untersuchungen des Verfassers über die Verbindungen von Tellurhaloiden mit Halogenwasserstoffen ist schon früher [1]) berichtet worden. Aus $TeCl_4$ und PCl_5 wurde bei höherer Temperatur die der entsprechenden Selenverbindung analoge Doppelverbindung $2TeCl_4PCl_5$ in Form eines gelben Sublimats erhalten, das sich unter Zischen farblos in Wasser löst. Läfst man über Tellurchlorid bei 200 bis 250° Ammoniakgas streichen, so tritt vollkommene Reduction zu Tellur ein; bei 0° dagegen erhält man ein Ammoniumderivat $TeCl_4\,3NH_4$. Bei — 15° erhält man Stickstofftellur, TeN, das aufserordentlich explosive Eigenschaften besitzt. Die Lösungswärme des Tellursäurehydrats bestimmte Verfasser zu — 3,35 Cal., die des Hydrats TeO_3H_2O liefs sich wegen der langsamen Lösung nicht bestimmen, die Neutralisationswärme für Kalilauge betrug für TeO_3 gelöst + 15,678 Cal. Das Tellursulfat, $2TeO_2SO_3$, ist gut krystallisirt und kann zur Bestimmung des Tellurs und Trennung von Selen benutzt werden. Zu letzterem Zwecke schlägt man beide Elemente mit Schwefeldioxyd nieder und fällt dann die erneut gelöste tellurige Säure mit Schwefelsäure, während die selenige Säure in Lösung bleibt. Mit Kalium- bezw. Ammoniumsulfat wurden die Doppelsulfate $(2TeO_2SO_3)\,KHSO_4 . 2H_2O$ und $(2TeO_2SO_3)NH_5SO_4 . 2H_2O$ in gut krystallisirtem Zustande erhalten. Mit Selensäure

[1]) JB. f. 1897, S. 527.

verbindet sich tellurige Säure zu Tellurigsäureseleniat, $2\,TeO_2SeO_3$, dem ein Tellurat $2\,TeO_2TeO_3$ entspricht. Ferner hat Verfasser das Tellursulfat, sowie die Reduction der tellurigen Säure zu einer Atomgewichtsbestimmung des Tellurs benutzt und findet Te = 127,9. *Mr.*

Stickstoff.

M. Vèzes. Ueber das Atomgewicht des Stickstoffs [1]). — Von D. Berthelot ist eine Atomgewichtsbestimmungsmethode [2]) veröffentlicht worden, welche für gasförmige Elemente oder Elemente, die gasförmige Verbindungen liefern, anwendbar ist. Dieselbe beruht auf der Messung der Dichte und der Zusammendrückbarkeit dieser Elemente oder ihrer Verbindungen. Berthelot fand nach dieser Methode das Atomgewicht des Stickstoffs, bezogen auf O = 16, zu 14,005, während Stas auf chemischem Wege hierfür 14,044 gefunden hat. Berthelot sucht nun diese Differenz durch die Ungenauigkeit der chemischen Methode zu erklären. Auch Leduc ist auf physikalischem Wege zu dem Werthe 14,005 gelangt und Dumas meint, dafs das Silber, welches Stas bei seinen Bestimmungen verwendete, Sauerstoff enthalten habe. Verfasser erinnert nun an eine Notiz von Stas, in welcher dieser den Sauerstoffgehalt des Silbers zu $^1/_{35800}$ angiebt. Legt man diesen Werth bei der Berechnung des Atomgewichtes des Stickstoffs zu Grunde, so erhält man die corrigirte Zahl 14,040, während Stas die Zahl 14,044 gefunden hatte. Die Annahme von Dumas kann somit zur Erklärung dieser Differenz nicht herangezogen werden. *Tr.*

Lord Rayleigh. Ueber den Charakter der Unreinigkeit, die in aus Harnstoff bereitetem Stickstoff enthalten ist [3]). — Der Stickstoff, den man aus Harnstoff durch Einwirkung von Natriumhypobromit oder -hypochlorit erhält, ist um circa $1^1/_2$ Proc. schwerer als reiner Stickstoff. Sauerstoff und Kohlenstoff waren abwesend in diesem Stickstoff. Als derselbe mit Wasserstoff unter Zusatz von Knallgas verpufft wurde, trat eine geringe Contraction ein. Beim Schütteln des Stickstoffs mit gekühltem Wasser löste sich diese fragliche Beimengung und konnte durch Erhitzen des Wassers wieder frei gemacht werden. Als dieser Gasbestandtheil mittelst des Refractometers geprüft wurde, ergab sich das auf Luft bezogene Brechungsvermögen zu 1,207. Aus diesen Befunden, sowie den Bestimmungen der Dichte zu schliefsen, hält Verfasser diese

[1]) Compt. rend. **126**, 1714—1716. — [2]) Daselbst, S. 954, 1030, 1415, 1501; dieser JB., S. 7, 8. — [3]) Lond. R. Soc. Proc. **64**, 95—100.

Beimengung des Stickstoffs für Stickoxydul. In einem Anhang beschreibt Verfasser das Refractometer, dessen er sich bei obigen Bestimmungen bediente. Die hiermit gemachten Bestimmungen schwankten um etwa ein Tausendstel. *Tr.*

Berthelot. Chemische Wirkungen der elektrischen Entladung. Stickstoffverbindungen bei Gegenwart von freiem Stickstoff [1]). — Untersucht sind vom Verfasser primäre, secundäre und tertiäre Amine der Fett- und Benzolreihe, ferner Diamine, Pyridinbasen, Säureamide, Nitrile, Derivate des Hydroxylamins und Hydrazins, Nitrokörper, Albumin sowie noch verschiedene andere Stickstoffverbindungen wie Pyrrol, Indol, Indigotin und Azobenzol. Die meisten dieser stickstoffhaltigen Verbindungen binden eine neue Menge Stickstoff unter dem Einflusse der elektrischen Entladung. Man erhält dann Polyamine, Polyamide und Condensationsproducte. Dies ist auch der Fall bei dem hochmolekularen Albumin. Ausnahmen bilden jedoch Aethylamin, Allylamin, Phenylhydrazin, Schwefelharnstoff, Aethylendiamin und Propylendiamin, dieselben bleiben, was die Stickstoffbindung betrifft, ziemlich stationär. Methylamin und Nitromethan verlieren hingegen Stickstoff, stickstoffreiche Diamine vermögen keinen oder sehr wenig N zu binden. Die Verbindungen der Fettreihe verlieren, indem sie N aufnehmen, Wasserstoff. Methylamin, Aethyl- und Propylamin verlieren 3H, Allylamin sowie Aethylen bezw. Propylendiamin 2H, eine Ausnahme machen Nitroäthan und Amidoessigsäure. Pyrrol, Indol und Pyridin geben keinen H ab, wenn sie N aufnehmen, während Piperidin H unter Stickstoffaufnahme abgiebt. Vergleicht man die Polyamine, die sich aus einer Reihe von Kohlenwasserstoffen, Alkoholen oder Basen bilden lassen, so findet man, daſs für dasselbe Gewicht Stickstoff, die Condensation der Kohlenstoffverbindung vom Kohlenwasserstoff zum Alkoholderivat wächst und vom Derivat des Alkohols zu demjenigen der primären Base zunimmt. Bei Stoffen, die den Stickstoff einfach ohne Wasserstoffabgabe addiren, sind die unter dem Einflusse der Entladung entstehenden Körper im Allgemeinen Amine oder Amide. In keinem Falle könnte aber eine solche stickstoffhaltige Verbindung durch Substitution von (NH_2) oder (NH) für H entstanden sein. *Tr.*

L. Kuntze. Stickstoffbestimmung im Boden [2]). — Verfasser hat in früheren Mittheilungen schon dargethan, daſs der Salpeterstickstoff des Bodens mit Brucin sich nicht schnell und sicher

---

[1]) Compt. rend. **126**, 775—793. — [2]) Zeitschr. Ver. Rüb.-Ind. 1898, S. 221—226; Ref. Chem. Centr. **69**, I, 998.

nachweisen läfst. Er benutzt deshalb die Kjeldahl-Jodlbauer'sche Methode. In einem mittelschweren Lehmboden wurde der Gesammtstickstoff in bekannter Weise mit Phenolschwefelsäure bestimmt. Um den Salpeterstickstoff zu ermitteln, wurden 1250 g des staubfreien Mehls mit 1983,5 ccm Wasser im 5 Liter-Kolben, der mit einem Gummistopfen verschlossen war, unter häufigem Umschütteln 48 Stunden sich selbst überlassen. Nach dem Absetzen wurden 1000 ccm Flüssigkeit abgehebert und mit 250 ccm Thonerdehydrat tüchtig geschüttelt. 1000 ccm der geklärten Flüssigkeit dampft man dann nach Zusatz von 5 ccm Natronlauge auf 75 ccm ein, spült in ein 100 ccm-Kölbchen, füllt auf und bestimmt den Salpeterstickstoff in 50 ccm (= 250 g Boden) nach der Zinkeisenmethode. *Tr.*

K. Wedemeyer. Ein Wort zur Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl-Gunning[1]). — Verfasser empfiehlt bei der Stickstoffbestimmung den von Gunning vorgeschlagenen Zusatz von Kaliumsulfat. Er benutzte eine mit Phosphorpentoxyd und Quecksilber versetzte Schwefelsäure, der auf 20 g noch 10 g Kaliumsulfat zugefügt waren. Bei stark schäumenden Substanzen wurde das Kaliumsulfat erst nach dem ersten Aufkochen zugegeben. Die Aufschliefsung ist beendet, sobald die Flüssigkeit farblos ist. Es genügt, wie sich aus vergleichenden Versuchen des Verfassers ergiebt, halbstündiges Erhitzen zur Zerstörung der organischen Substanz, die gleiche Zeit braucht man zur Destillation, so dafs nach der Kjeldahl-Gunningmethode eine vollständige Stickstoffbestimmung sich in einer Stunde ausführen läfst. Versuche, bei denen an Stelle von P_2O_5 das billigere Kupfersulfat angewandt wurde, verlängerten die Zeit des Aufschliefsens um 10 bis 15 Minuten. *Tr.*

Albert Atterberg. Ueber die Modificationen der Kjeldahl'schen Stickstoffbestimmungsmethode[2]). — Verfasser giebt eine vergleichende Untersuchung über die verschiedenen Modificationen der Kjeldahlbestimmung. Er prüfte die Gunningmethode mit und ohne Quecksilberzusatz, versuchte das Quecksilber durch andere Substanzen (As_2O_3, Sb_2O_3, Sn, Bi_2O_3, MoO_3) zu ersetzen, prüfte ferner das Verhalten der Kellner'schen Säuremischung mit Zusatz von Quecksilber bezw. Hg und K_2SO_4 und kommt schliefslich zu dem Schlusse, dafs die beste Oxydirungsflüssigkeit bei Stickstoffbestimmungen eine Mischung von 20 ccm concentrirter Schwefelsäure mit 15 bis 18 g K_2SO_4 bei Zusatz von etwas Queck-

[1]) Chemikerzeit. 22, 21. — [2]) Daselbst, S. 505—506.

silber ist. Nach 30 Minuten soll dann die Flüssigkeit farblos werden, doch erhitzt Verfasser noch 15 Minuten länger, um einer vollständigen Oxydation sicher zu sein. Wird die Kaliumsulfatmenge gesteigert, so kann die Oxydation wohl beschleunigt werden, doch führt dies leicht eine Neigung zum Schäumen mit sich. *Tr.*

C. G. Hopkins. Einige Irrthümer bei der Stickstoffbestimmung [1]). — Verfasser macht auf einige Fehlerquellen aufmerksam, die bei der Kjeldahl'schen Stickstoffbestimmung eintreten können. Titrirt man nämlich eine saure Lösung in einem offenen Gefäfse mit Normalammoniak, so tritt ein nicht zu unterschätzender Fehler dadurch ein, dafs sich Ammoniak verflüchtigt. Als die Spitze der Ammoniakbürette mittelst eines Gummikorkes auf einen Erlenmeyerkolben befestigt war und nur eine im Korke angebrachte Capillarröhre den Druck regulirte, war der Verbrauch des Ammoniaks geringer für dieselbe Säuremenge, als wenn man im offenen Gefäfse titrirt. Bei diesen Versuchsreihen ergab sich als Maximum des Ammoniakverlustes 3 Proc. des erforderlichen Ammoniaks. Ein weiterer Fehler bei der Stickstoffbestimmung kann dadurch hervorgerufen werden, dafs bei der Destillation von Ammoniak dadurch ein Verlust eintritt, dafs das Ende des Destillationsrohres nicht genügend in die vorgelegte Säure eintaucht und somit das überdestillirende Ammoniak nicht völlig gebunden wird. Verfasser läfst deshalb das Rohr bis auf den Boden des Gefäfses tauchen und verjüngt es am Ende bis zu einem Querschnitt von 4 bis 5 mm. *Tr.*

H. Bremer. Neue Laboratoriumsapparate [2]). — *Apparat zur Bestimmung des Stickstoffs nach Kjeldahl und zur Bestimmung von Ammoniak.* Die Verbrennung der stickstoffhaltigen Substanz wird in einem weithalsigen (35 mm) Schott'schen Kolben vorgenommen, auf welchen man zur Verdichtung der Schwefelsäuredämpfe einen losen Glasverschlufs, etwa eine beiderseits verkürzte Vollpipette, aufsetzt. Man läfst erkalten, giebt auf einmal 100 ccm Wasser hinzu und kühlt wieder ab. Der Kolben wird nun mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen, der einerseits ein zur Kugel erweitertes Abzugsrohr trägt (die Fortsetzung nach oben hin ragt in die Kugel hinein), andererseits mit einem bis auf den Boden des Kolbens reichenden Zuflufsrohr versehen ist. Letzteres ist nach aufsen hin schräg aufwärts, dann knieförmig nach unten gerichtet. An den aufsteigenden Theil ist ein senkrecht stehender Tropftrichter angeschmolzen, der abwärts

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 20, 961—965. — [2]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genufsm. 1, 316—320.

gebogene Theil trägt ein mit Quetschhahn versehenes Ventil und führt zu einem Dampfentwickler. Die Lauge wird durch den Trichter zugelassen, sammelt sich unter der verdünnten Säure und mischt sich mit dieser erst beim Einströmen des Wasserdampfes. Dadurch wird die Flüssigkeit so stark erwärmt, dafs die Destillation sofort beginnt. Die Destillation verläuft ohne Siedeverzug schnell und glatt; ein Ueberspritzen von Lauge findet nicht statt. Alle Dampfleitungsröhren müssen genügend weit (8 mm) und an ihrem unteren Theil abgeschrägt sein. Zu Anfang wird das Destillat in einem senkrecht an die Kugelröhre angeschlossenen Kühler gekühlt; dann wird das Kühlwasser abgestellt, so dafs schliefslich die überdestillirenden Dämpfe die Flüssigkeit in der Vorlage kurze Zeit zum Sieden erhitzen, wodurch etwa vorhandene Kohlensäure verjagt wird. Der Apparat kann auch zur Bestimmung des Ammoniaks neben organischer Substanz mittelst Magnesia oder Baryumcarbonat dienen. Zur Beseitigung des Schäumens läfst man durch den Trichter tropfenweise Alkohol zufliefsen. *Smdt.*

Robert Meyer. Apparat zur Entnahme kleiner Quecksilbermengen bei der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl[1]). — Der zum Aufbewahren und Abfüllen dienende Apparat besteht aus einem kugelförmigen Glasgefäfs mit Fufs, welches oben durch einen eingeschliffenen Hahnstöpsel verschlossen ist. Unter dem Glasgefäfs befindet sich ein zweiter Hahn mit einer halbkugelförmigen Vertiefung, welche sich, mit dem Glasgefäfs in Verbindung gebracht, vollständig mit Quecksilber füllt, um bei einer Drehung des Hahnes um circa 100° durch eine seitlich an der Hahnführung angesetzte Röhre das Quantum Quecksilber zu entleeren. Von der halbkugelförmigen Vertiefung führt eine feine Rille nach aufsen, um die Luft entweichen zu lassen. Der gesetzlich geschützte Apparat wird von Rob. Muencke in Berlin hergestellt. *B.*

Bruno Terne. Ammoniak und seine Quellen[2]). — Verfasser bespricht zunächst die verschiedenen Arten von Koksöfen, indem er besonders diejenigen berücksichtigt, bei denen die Nebenproducte gewonnen werden. Die Pittsburg-Kohle giebt beispielsweise pro Tonne 18 bis 22 Pfund Ammoniumsulfat. Bei Annahme eines Durchschnitts von 20 Pfund dürfte sich mit Rücksicht auf die vorhandenen Bienenstocköfen, bei denen die Nebenproducte nicht gesammelt werden, ein täglicher Verlust von über

---

[1]) Chemikerzeit. 22, 331—332. — [2]) J. Frankl. Inst. 146, 127—137.

2000 Tonnen Ammoniumsulfat ergeben. Nach Mond lassen sich auch Feuerungsgase, deren Stickstoffgehalt zwischen 1,2 und 1,6 Proc. schwankt, zur Ammoniakgewinnung verwerthen. Sternberg hat ferner vorgeschlagen, die Zuckermelasseabfälle, mit Alkalialuminat vermischt, zu verbrennen. Das Problem, den Stickstoff der Luft zu diesem Zwecke zu verwerthen, ist bisher noch ungelöst. Aus den Untersuchungen von Lord Rayleigh und Siemens u. Halske geht hervor, dafs man aus Stickstoff und Sauerstoff bei Anwesenheit von Alkali durch elektrische Entladung Ammoniumnitrat erhalten kann. Auch aus Nitriden, die man im elektrischen Ofen herstellen kann, läfst sich mit Wasser Ammoniak entwickeln. Auch durch Bacterienculturen hat man Stickstoff im Boden in assimilirbare Form gebracht. Solche Bacterienculturen kommen von Meister, Lucius und Brüning (Höchst) in den Handel, doch sind die Versuche nicht als abgeschlossen zu betrachten. Auch der Unrath, der früher verbrannt wurde, ist neuerdings als Stickstoffquelle verwerthet worden. Verfasser beschreibt den Gang der Verarbeitung des Materials, führt Städte an, in denen dieses Verfahren bereits im Gange und berechnet auch die grofse Menge von Ammoniak, die auf diese Weise als Düngemittel für den Boden verwerthet werden kann. *Tr.*

Berlin-Anhaltische Maschinenbau-Actiengesellschaft. Herstellung von Salmiakgeist aus Gaswasser. [D. R.-P. Nr. 95491 [1]).] — Die bekannte Gewinnung von Ammoniak aus Gaswasser, bei der die aus der Destillationscolonne austretenden Gase nach einander Kalkwäscher, eine Kühlvorrichtung und Kohlenfilter zu passiren haben, ist dahin abgeändert, dafs die Gase vor ihrem Uebertritt in die Kohlenfilter behufs vollständiger Ausscheidung des Schwefelwasserstoffs zunächst noch durch kalte Kalkwäscher geleitet werden. *Op.*

R. Nithack. Verfahren zur elektrolytischen Herstellung von Stickstoffverbindungen (besonders Ammoniak und Ammoniumnitrat) aus atmosphärischem Stickstoff. [D. R.-P. Nr. 95532 [2]).] — Die Erfindung betrifft die technische Verwerthung der bereits von Davy gemachten Beobachtung, dafs bei der Elektrolyse lufthaltigen Wassers am negativen Pole Ammoniak und am positiven Pole Salpetersäure entsteht, und besteht darin, dafs hierbei das Wasser während der Elektrolyse beständig mit unter hohem Druck stehendem Stickstoff gesättigt gehalten wird, während zugleich in die Sauerstoffzelle zwecks vollständigerer Bindung des dort auf-

[1]) Patentbl. 19, 52. — [2]) Daselbst, S. 120.

tretenden Sauerstoffs zu Ammoniumnitrat concentrirte Ammoniakflüssigkeit eingeleitet wird. *Op.*

Edgar Philip Perman. Betrag der Verflüchtigung von Ammoniak aus wässeriger Lösung[1]. — Wird ein gleichmäfsiger Luftstrom durch eine wässerige Lösung von Ammoniak geleitet, so läfst sich der Betrag des Ammoniaks in der Lösung durch die Gleichung $\log q = a - b \,.\, V$ ausdrücken. In dieser Gleichung ist q = Betrag des Ammoniaks in der Lösung, V = Luftvolumen in Litern, während (a) und (b) Constanten darstellen. Es wurde dann der Versuch in concentrirten Ammoniaklösungen gemacht, doch läfst sich hier keine Formel aufstellen, welche die Beziehungen zwischen q und V zum Ausdruck bringt. Die Ammoniaklösungen enthielten 70 g Ammoniak pro Liter bei 15°. Bei weiteren Versuchen wurde bei wechselnder Temperatur gearbeitet (0 bis 46°) und versucht, eine Beziehung festzustellen zwischen dem Betrag der Ammoniakverflüchtigung, gemessen durch (b) und der Temperatur der Lösung. Diese Beziehung entspricht der Gleichung $\log b = \alpha + \beta t$, wobei ($\alpha$) eine Constante, ($\beta$) eine Constante und ($t$) die Zahl der Celsiusgrade darstellt. Der Werth von (β) berechnet zwischen 0 und 39,9° ist 0,01997, die Versuche bei 46° waren nicht so genau und wurden deshalb nicht zu diesem Zwecke benutzt. Werden die beiden obigen Gleichungen combinirt, so erhält man als Endgleichung $\log q = a - y$, wenn $\log y = \alpha + \log V + \beta t$. Wird ein bestimmtes Luftvolumen durch eine wässerige Ammoniaklösung bei constanter Temperatur (zwischen 0 und 46°) gesaugt, so ist der Betrag des Ammoniaks, der in Lösung bleibt, aus obigem Ausdruck zu berechnen. (q) ist der Betrag des Ammoniaks, der in der Lösung bleibt, (a) ist der *log* des Ammoniakbetrages in der Lösung bei Beginn des Aspirirens, α ist der *log* des Werthes (b) bei 0°, V das durch die Lösung gesaugte Luftvolumen, berechnet als trockene Luft bei der Temperatur und dem Druck der Lösung, β ist eine Constante, (t) die Temperatur der Lösung in Centigraden. *Tr.*

Louis A. Elleau und William D. Ennis. Die specifische Wärme von wasserfreiem, flüssigem Ammoniak[2]. — Als Durchschnitt von neun Bestimmungen erhielten die Verfasser als specifische Wärme vom flüssigen wasserfreien Ammoniak den Werth 1,0206 bei 10°, eine Bestätigung der Theorien von Zeuner, Ledoux und Wood. *Tr.*

---

[1] Chem. Soc. J. 73, 511—527; Chem. News 77, 79. — [2] J. Frankl. Inst. 145, 189—198, 280—293.

E. C. Franklin und C. A. Kraus. Flüssiges Ammoniak als Lösungsmittel [1]). — Als Lösungsmittel diente bei dieser Untersuchung, die sich auf eine aufserordentlich grofse Anzahl von anorganischen und organischen Stoffen erstreckt, das flüssige Ammoniak des Handels. Um festzustellen, ob in diesem ein Körper völlig unlöslich war, diente die Leitfähigkeitsbestimmung. Im Ganzen sind 175 Salze und 250 Kohlenstoffverbindungen auf ihre Löslichkeit untersucht worden. Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium, Cäsium, Jod, Schwefel, Selen und Phosphor sind löslich, Kupfer wird selbst bei Anwesenheit von Luft wenig angegriffen. Fluoride sind meist unlöslich, Chloride zeigen verschiedene Löslichkeit, Bromide sind löslicher als Chloride und die meisten Jodide sind leicht löslich. Ganz unlöslich sind die Sulfate; von den Sulfiden lösen sich Ammoniumsulfid und Arsensulfid. Sulfite, Carbonate, Phosphate, Arsenate, Oxalate und verschiedene von den Verfassern geprüfte Oxyde und Hydroxyde erwiesen sich als unlöslich, während Cyanide, Cyanate, Sulfocyanate, Nitrate und Nitrite löslich sind. In analoger Weise sind von den organischen Stoffen Paraffine, Halogensubstitute, Alkohole, Aether, Aldehyde, Säuren, Stickstoffverbindungen, Zuckerarten und die verschiedensten aromatischen Stoffe untersucht. *Tr.*

E. C. Franklin und C. A. Kraus. Bestimmung der molekularen Siedepunktserhöhung von flüssigem Ammoniak [2]). — Verfasser haben an einer grofsen Anzahl von Stoffen die Siedepunktserhöhung ermittelt, welche diese nach dem Lösen in Ammoniak auf den Siedepunkt des letzteren ausüben. Der zu diesem Zwecke benutzte Apparat war eine modificirte Form von Beckmann's Siedepunktsbestimmungsapparat. Die Constanten ergaben sich nach folgender Formel

$$\frac{\text{Gm. Lösungsmittel} \times \text{Erhöhung} \times \text{Mol.-Gew.}}{\text{Gm. gelöster Stoff} \times 100}.$$

Bei Wasser, Aethylalkohol und Orthonitrophenol ist die Constante 3,4; bei Propylalkohol bei verdünnten Lösungen wie bei Wasser, bei gröfseren Concentrationen nimmt sie ab, Phenol zeigt 3,0, Brenzcatechin 3,2, Resorcin 3,5, Hydrochinon 3,5 bis 4,1, Zucker 3,0 bis 4,7, Harnstoff hat die Constante wie Wasser, doch nimmt diese mit Erhöhung der Concentration ab; ähnlich verhält sich Pyridin. Anilin hat anfangs eine höhere Constante als Wasser, bei Steigerung der Concentration vermindert sich dieselbe. Bei

[1]) Amer. Chem. J. 20, 820—836. — [2]) Daselbst, S. 836—853.

Essigsäure ist bei mäfsiger Concentration die Constante 2,0, nimmt aber ab. Von Salzen sind untersucht: Ammoniumnitrat, Natriumnitrat und Jodkalium. Die Constanten nehmen hier zu mit wachsender Concentration. Bei metallischem Natrium und Lithium schwankt die Constante von 1,5, bei concentrirten, bis 2,30 bei verdünnten Lösungen, woraus Verfasser schliefsen, dafs die Lösungen zweiatomige Moleküle enthalten. *Tr.*

A. Lange. Ueber die Explosionssicherheit der Transportgefäfse für verflüssigtes Ammoniak [1]). — Verfasser giebt auf Grund ausführlicher Untersuchungen folgendes Resumé über seine Arbeit: 1. Der Luftgehalt, den durchschnittlich das flüssige Ammoniak des Handels zeigt, übt keinen grofsen Einflufs auf die Explosionssicherheit der Bomben aus. 2. Beim Erhitzen des flüssigen Ammoniaks in den Transportgefäfsen steigt der Druck nicht plötzlich, sondern allmählich, bis die Bombe ganz mit Flüssigkeit angefüllt ist. Wird weiter erhitzt, so tritt eine raschere Drucksteigerung ein, die sich mit steigender Temperatur immer mehr verlangsamt. 3. Die nach den Transportbedingungen der deutschen Eisenbahnen gefüllten Bomben können bei geschlossenem Ventil unbedenklich auf 65° erhitzt werden. Es werden dann erst zwei Drittel des vorgesehenen Prüfungsdruckes erreicht. Ein Zerspringen der Bomben kann erst, soweit diese selbst einwandsfrei sind, bei Temperaturen über 68° erfolgen. *Tr.*

A. Lange und W. Heffter. Ueber die Methoden der Untersuchung des technischen flüssigen Ammoniaks [2]). — Von Lange und Hertz [3]) ist eine Methode zur Untersuchung von flüssigem Ammoniak vorgeschlagen worden, bei der das flüssige Ammoniak in ein offenes Glas abgelassen wird. Bunte und Eitner [4]) sowie Urban [5]) verwerfen diese Methode, da nicht das der Bombe entnommene Quantum NH_3 zur Prüfung gelangt, sondern eine Flüssigkeit von anderer Zusammensetzung als die ursprünglich in der Bombe enthaltene. Indem nun die erstgenannten Autoren das Ammoniak unter Druck in eine luftleere Pipette einfüllen, glauben sie den von anderer Seite gerügten Fehler zu vermeiden. Wird das Ammoniak der Pipette verdunstet, so sollen nun weiterhin alle Verunreinigungen zurückbleiben oder in vorgelegtem Aetznatron zurückgehalten werden. In der vorliegenden Arbeit werden

[1]) Chem. Ind. 21, 191—198. — [2]) Daselbst, S. 2—7. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 224; JB. f. 1897, S. 538. — [4]) J. Gasbel. u. Wass. 1897, S. 174; JB. f. 1897, S. 538. — [5]) Chemikerzeit. 21, 720; JB. f. 1897, S. 539.

nun die verschiedenen oben erwähnten Methoden kritisch geprüft und die Verfasser kommen auf Grund ihrer Untersuchungen zu dem Ergebnifs, dafs die Arbeitsweise von Lange und Hertz für die Begutachtung des flüssigen Ammoniaks so lange zu empfehlen ist, bis eine Methode gefunden ist, welche die genannte Methode übertrifft. Auch dann noch würde die Methode von Lange und Hertz für Orientirungsversuche empfehlenswerth bleiben. Die Urban'sche Methode ist eine Verbesserung derjenigen von Bunte und Eitner. Sowohl die Urban'sche als auch die Methode von Lange und Hertz geben keine einwandsfreien Resultate. Nach Urban erhält man immer zu wenig, nach Lange und Hertz stets zu viel. *Tr.*

G. Denigès. Neue Methoden zur Bestimmung von Ammoniak in einer Gasatmosphäre [1]). — Taucht man das mit Natriumhypobromit benetzte Ende eines Glasstabes in das zu prüfende Gas, so bedeckt sich die nasse Stelle des Glasstabes mit kleinen Stickstoffbläschen, die so klein sind, dafs sie als weifser Ueberzug erscheinen. Primäre Amine geben mit diesem Reagens eine gelbliche Fällung, während andere Fettamine keine bemerkenswerthe Erscheinung aufweisen. Die beiden folgenden Reactionen gelten sowohl für Fettamine als auch für Ammoniakgas. Bringt man einen Tropfen Formol mit Ammoniakdämpfen in Berührung und taucht dann in 1 ccm Bromwasser, das mit einem Tropfen Essigsäure angesäuert ist, so erhält man eine Trübung oder eine gelbe Fällung von einem Bromderivat vom Hexamethylentetramin. Ferner erhält man eine carminrothe Färbung, wenn man einen Tropfen einer wässerigen Hämatoxylinlösung oder eines Campecheholzextractes mit geringen Mengen von Ammoniakgas in Berührung bringt. *Tr.*

Pocklington. Ueber Ammoniumamalgam [2]). — Da verschiedene Forscher an der Amalgamnatur der aus Natriumamalgam und Salmiak entstehenden breiigen grauen Substanz zweifeln, so hat Verfasser, um diese Frage zu entscheiden, die elektromotorische Kraft eines Daniellelementes, in welchem das Zink durch das vermuthliche Amalgam ersetzt war, bestimmt. Um Natrium hierbei zu vermeiden, wurde das Amalgam durch Elektrolyse einer Salmiaklösung bei Anwendung einer Quecksilberkathode dargestellt. In einem in drei Abtheilungen getheilten Holztroge kommt in die innere Abtheilung Quecksilber, dann füllt man den Trog mit con-

---

[1]) Chem. News 77, 267—268. — [2]) Zeitschr. Elektrochem. 5, 139—141; Electr. 41, 457.

centrirter Salmiaklösung. In die eine Abtheilung taucht eine Platinanode, die Kathode hingegen in die mit Hg gefüllte Abtheilung. Als Stromquelle dienen vier Accumulatoren, deren Strom ein Voltameter passirt. Der zu der Kathode führende Draht dient ferner als Zuleitungsdraht für das zu untersuchende Daniellelement, das mittelst eines umgekehrten, mit $CuSO_4$-Lösung gefüllten und mit einem Wattepfropf versehenen U-Rohres mit derjenigen Abtheilung des Troges in Verbindung steht, in der die Salmiaklösung nicht elektrolysirt wird. In das Glas des Daniellelementes, das mit $CuSO_4$-Lösung gefüllt ist, taucht eine Kupferplatte. Die Spannung des Elementes wird durch Vergleichung an einem Potentiometer gemessen. Zur Verhütung einer Stromumkehrung ist ein Stromwender eingeschaltet. Die Spannung betrug vor Durchleiten des Stromes 0,16 Volt, stieg dann aber rasch auf 1,89 Volt. Diente anstatt Salmiaklösung verdünnte Schwefelsäure als Elektrolyt, so betrug die elektromotorische Kraft circa — 0,09 Volt und verändert sich nicht beim Durchleiten des Stromes. Weitere Versuche wurden, um den Einfluſs von Verunreinigungen festzustellen, mit Kochsalzlösung und Chlorkaliumlösung, sowie mit Salmiaklösung bei niederer Temperatur angestellt. Aus den gesammten Versuchen ergiebt sich, daſs das sogenannte Ammoniumamalgam im Augenblicke seines Entstehens thatsächlich ein Amalgam von (NH_4) ist, jedoch schnell in Hg H und NH_3 zerfällt. Die beiden Gase bilden an der Oberfläche von Hg einen Schaum, der gewöhnlich für das Amalgam angesehen wurde. *Tr.*

P. Melikoff u. L. Pissarjewsky. Ammoniumhyperoxyd[1]). — Im Anschluſs an eine frühere Mittheilung[2]) über diesen Gegenstand theilen Verfasser noch Folgendes mit: Sie bereiten dasselbe, indem sie zur ätherischen Lösung von Wasserstoffsuperoxyd nicht allmählich, wie früher, sondern auf einmal einen groſsen Ueberschuſs der ätherischen Lösung von Ammoniak zufügten. Durch Abkühlen mittelst einer Mischung von Chlorcalcium und Schnee erhält man dann eine feste, compacte, krystallinische Masse, die nach Abwaschen mit abgekühltem Aether und nach dem Abpressen auf einer abgekühlten Thonplatte analysirt wurde. Die Analyse ergab die Zusammensetzung $(NH_4)_2O_2 + H_2O_2 + H_2O$. Bei gewöhnlicher Temperatur zerflieſst das Ammoniumhyperoxyd, es dissociirt sich zunächst in Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd,

[1]) Ber. 31, 152—154; Zeitschr. anorg. Chem. 18, 89—97; J. russ. phys.-chem. Ges. 30, 214—217. — [2]) Ber. 30, 3144; JB. f. 1897, S. 541.

während schliefslich Sauerstoff entwickelt wird unter Bildung einer geringen Menge von Ammoniumnitrit,

$$(NH_4)_2O_2 + H_2O_2 = O_2 + 2H_2O + 2NH_3,$$
$$(NH_4)_2O_2 + 2H_2O_2 = NH_4NO_2 + 4H_2O.$$

Als Oxydationsproduct des Ammoniaks tritt nur die salpetrige Säure, nicht aber Salpetersäure auf. Zu den früher schon mitgetheilten Eigenschaften des Ammoniumhyperoxyds fügen Verfasser noch einige neue hinzu: In festem Zustande zieht es Kohlensäure aus der Luft an, ist in Alkohol löslich, in Ligroin fast unlöslich; mit Mangansuperoxyd in Berührung gebracht, zersetzt es sich rasch unter Sauerstoffentwickelung, während man bei der Einwirkung auf Baryumsuperoxyd nur schwache Ammoniakentwickelung bemerkt. Ueberuransäure löst das Ammoniumsuperoxyd unter Bildung des Salzes $(NH_4)_2O_2(UO_4)_2$. Uebertitansäure giebt das Salz $(NH_4)_2O_2 . TiO_3 . H_2O_2$, gelbe, seidenartige Krystalle. Der Wassergehalt des Ammoniumhyperoxyds kann auch geringer sein als 1 Mol., so erhielten z. B. Verfasser auch ein Product mit $^1/_2$ Mol. H_2O. *Tr.*

P. Melikoff u. L. Pissarjewsky. Ammoniumhyperoxyd [1]. — Ein wasserfreies Ammoniumhyperoxyd, $(NH_4)_2O_2 + H_2O_2$, erhielten Verfasser, indem sie unter denselben Bedingungen arbeiteten wie früher, nur jetzt eine gesättigte ätherische Lösung von Wasserstoffsuperoxyd nahmen und dieselbe nach Zusatz von ätherischem Ammoniak auf — 40° abkühlten. Die gewonnene krystallinische Masse wird mit abgekühltem Aether nachgewaschen, auf einer bis — 40° abgekühlten Thonplatte abgeprefst, und in ein abgekühltes Gefäfs mit eingeschliffenem Stöpsel gelegt. Sogar bei — 40° zersetzt sich das Ammoniumhyperoxyd in Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd, wenn der partielle Druck von Ammoniak gering ist. Hieraus erklärt es sich, weshalb Verfasser früher bei wiederholtem Durchwaschen der Krystalle mit Aether ein Ammoniumhyperoxyd von der Zusammensetzung $(NH_4)_2O_2 + 2H_2O_2$ erhielten. Das obige Ammoniumhyperoxyd bildet Würfel. Bei gewöhnlicher Temperatur zerfällt es in Sauerstoff und Ammoniumhydroxyd, $(NH_4)_2O_2 + H_2O_2 = 2NH_4OH + O_2$. Diese Reaction gleicht derjenigen, welche Fairley bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Natriumsuperoxyd beobachtet hat. $Na_2O_2 + H_2O_2 = 2NaOH + O_2$. In wässeriger Lösung tritt bei der Zersetzung auch Ammoniumnitrit auf, dessen Menge derjenigen des Wasserstoffsuperoxyds proportional ist. *Tr.*

[1]) Ber. 31, 446—449; Zeitschr. anorg. Chem. 18, 89—97.

E. Wagner. Ueber das Hydroxylamin[1]). — Da bei Einwirkung von Wasser auf das Chloramin Ammoniak und unterchlorige Säure entsteht[2]), so ist das Chloramin nicht als ein Halogenanhydrid aufzufassen und somit kann Hydroxylamin nicht das gewöhnliche Hydroxyl besitzen. Da jedoch mehrere Reactionen die Formel $NH_2.OH$ rechtfertigen, schlägt Verfasser vor, dasselbe als ein Wasserstoffhyperoxyd, dessen eine OH-Gruppe durch NH_2 ersetzt ist, aufzufassen. Sowohl die Bildung, als auch die Wirkung beider Stoffe ist analog. Beide zersetzen sich leicht, das erstere in Ammoniak und Oxydationsproducte, das letztere in Wasser und Sauerstoff. Eben solche Analogie läfst sich in der Wirkung der betreffenden Substitutionsproducte nachweisen, wofür Verfasser mehrere Beispiele bringt. Das β-Diäthylhydroxylamin kann nicht nur als Oxydationsmittel, sondern auch als Reductionsmittel dienen, indem es Kupferoxyd zu Oxydul reducirt und dabei zu Ammoniak, Diäthylamin u. s. w. reducirt wird. — In naher Verwandtschaft zum Hydroxylamin steht auch das Hydrazin, wie es die Umwandlung des Diazobenzolimids in das p-Amidophenol beweist:

$$C_6H_5.N.N \longrightarrow C_6H_5NH.N:NOH \longrightarrow C_6H_5NH.OH + N_2$$
(wobei die beiden N des Diazobenzolimids durch ein drittes N ringförmig verbunden sind: $\diagdown N \diagup\!\!\diagup$)

Alle diese Analogien stellt Verfasser in folgender Tabelle zusammen:

$NH_2.Cl$	entspricht	$HO.Cl$	$NH_2.NH_2$	entspricht	$HO.NH_2$
$NH_2.OH$	„	$HO.OH$	$NH_2.NO_2$	„	$HO.NO_2$
$NH_2.CH_3$	„	$HO.CH_3$		u. s. w.	

Diese Auffassung erklärt die Oxydations- und Reductionswirkungen der substituirten Hydroxylamine, die von Bewad[3]) beschrieben waren und die bei der früheren Auffassung keine Erklärung fanden. *Tit.*

K. A. Hofmann u. Volkmar Kohlschütter. Unorganische Hydroxylaminverbindungen[4]). — In einer früheren Mittheilung[5]) ist von dem einen der genannten Autoren darauf hingewiesen worden, dafs Ammoniak mit Hydroxylaminuranat sich zu einer beständigen krystallinischen Verbindung $UO_6N_4H_{14}$ umsetzt. Aus dem Verhalten dieses Körpers gegen Wasser geht hervor, dafs 2 Mol. NH_2OH an die Uransäure gebunden sind, während die

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. **30**, 721—728. — [2]) Sseliwanoff, Diss. Petersb. 1895. — [3]) J. russ. phys.-chem. Ges. **18**, 426; **20**, 125; **21**, 43; JB. f. 1888, S. 959. — [4]) Zeitschr. anorg. Chem. **16**, 463—474. — [5]) Daselbst **15**, 75; JB. f. 1897, S. 899.

2 Mol. Ammoniak in keinem Zusammenhange mit der Metallsäure stehen. Für diese Substanz ist nun die beistehende Formel

$$UO_2<\begin{matrix}O-NH_3-O-NH_4\\O-NH_3-O-NH_4\end{matrix}$$

aufgestellt worden. Die Annahme, dafs Hydroxylamin nicht blofs sich mit Säuren vereinigt, sondern auch schwach sauren Charakter hat, benutzte Verfasser zur Erklärung der folgenden Verbindungen: *Hydroxylamin-Ammoniumsalz der Wolframsäure*, $WO_4NH_4ONH_4$. Dasselbe bildet sich in grofsen farblosen Tafeln, wenn man Natriumparawolframat, $(Na_{10}W_{12}O_{41} + 28H_2O)$, mit einer wässerigen Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat übergiefst, den entstehenden weifsen Brei in Ammoniak (15 Proc.) auflöst und das Ganze über Aetzkali stehen läfst. Von der phosphorigen Säure erhielten Verfasser eine ähnliche *Verbindung*, $HPO_3.NH_4.ONH_4$. Zur Darstellung derselben wurde phosphorige Säure mit Ammoniak neutralisirt, dann noch das Vierfache der hierzu nöthigen Menge zugefügt; nach dem Abkühlen giebt man auf 1 Mol. Säure 2 Mol. Hydroxylaminchlorhydrat zu und fällt nach Ablauf einer Stunde mit absolutem Alkohol. Auch durch Erhitzen von $HPO_3(NH_4)_2$ und Hydroxylaminchlorhydrat in absolutem Alkohol und Behandlung der aus dem Filtrat abgeschiedenen Nadeln mit Methylalkohol erhält man dieselbe Verbindung in stark doppeltbrechenden Nadeln. *Secundäres Hydroxylaminphosphit*, $HPO_3(NH_4O)_2$, läfst sich aus secundärem Natriumphosphit und Hydroxylaminchlorhydrat (3 Mol.) in farblosen langen Nadeln darstellen, die beim Erhitzen unter Abgabe von Phosphorwasserstoff verpuffen. Bei der phosphorigen Säure gelang es nicht, gleichzeitig Hydroxylamin und fixes Alkali einzuführen, wohl aber bei der unterphosphorigen Säure. Im letzteren Falle entsteht $(H_2PO_2)_2(NH_3O)_3K_2$, ein *Hydroxylaminkaliumsalz der unterphosphorigen Säure*. Zur Bereitung dieses Salzes wird unterphosphorige Säure mit Kalilauge im Ueberschufs versetzt und durch Alkoholäther eine concentrirte wässerige Lösung gefällt. In diese trägt man Hydroxylaminchlorhydrat ein und läfst im Vacuum über Schwefelsäure krystallisiren. Durch wiederholtes Reinigen mittelst absoluten Alkohols bei 50° erhält man schliefslich das Salz in derben Blättern vom Schmelzp. 86°. In Wasser und Alkohol ist es ziemlich leicht löslich; bei 110° verpufft es. Aus überschüssigem Hydroxylaminchlorhydrat und unterphosphorigem Kalium entsteht unterphosphorigsaures Hydroxylamin. Durch Einwirkung von Ammoniummetavanadiat auf Ammoniak und Hydroxylamin erhielten Verfasser drei krystallisirte Verbindungen $VdO_6N_5H_{16}$, $VdO_5N_4H_{13}$ und $VdO_6N_3H_{10}$.

Die *Verbindung* $VdO_6N_4H_{18} = VdO_3H(NH_3O)_2(NH_3)_2$ bildet citronengelbe Blätter, die *Verbindung* $VdO_6N_5H_{16}$ besteht aus kugeligen Krystallaggregaten, die von Feuchtigkeit und CO_2 leicht zerstört werden und enthält 1 Mol. Metavanadinsäure, 3 Mol. Hydroxylamin und 2 Mol. Ammoniak. Nicht ganz rein konnte die dritte *Verbindung* $VdO_6N_3O_{10}$ dargestellt werden, da sie sehr leicht zersetzlich ist. Beim mehrtägigem Digeriren von niobsaurem Kalium, ($K_8Nb_6O_{19} + 16H_2O$), mit starkem Ammoniak und Hydroxylaminchlorhydrat resultirte eine weifse, pulverige, in Wasser kaum lösliche *Verbindung* von der Formel $NbO_6N_3H_{10}$, die beim Erhitzen im Rohr lebhaft explodirt. Weitere Versuche sind mit Borsäure, Titansäure und Molybdänsäure in Angriff genommen. *Tr.*

A. Sabanejeff. Ueber Structurisomerie bei anorganischen Verbindungen. I. Die Isomerie der Ammonium-, Hydroxylamin- und Hydrazinsalze [1]). — Verfasser hat sich mit der Frage nach der Existenz von Structurisomerie bei den anorganischen Verbindungen beschäftigt und führt als Belege für eine solche die nachstehend verzeichneten Salzpaare an, deren Isomerie durch kryoskopische Bestimmungen festgestellt wurde. 1. Hydroxylaminhypophosphit und saures Ammoniumphosphit; 2. Hydroxylamindithionat und Ammoniumpersulfat; 3. Hydrazinphosphit und saures Ammoniumamidophosphat; 4. saures Hydrazinphosphit und Ammoniumsubphosphat; 5. Hydrazinphosphat und Hydroxylaminamidophosphat; 6. saures Hydrazinphosphat und Hydroxylaminsubphosphat; 7. Hydrazinsubphosphat und Ammoniumdimetaphosphat; 8. Ammoniumoxyamidosulfonat, Hydroxylaminamidosulfonat und Hydrazinsulfat. 1. *Hydroxylaminhypophosphit*, $NH_3OH_3PO_2$, aus Baryumhypophosphit und Hydroxylaminsulfat in einer CO_2-Atmosphäre dargestellt. Nadelförmige, sehr hygroskopische Krystalle, die sich bei 60° partiell zersetzen und bei 92° schmelzen. Saures Ammoniumphosphit, $NH_3.H_3PO_3$, ist bereits bekannt und bildet monokline Krystalle. 2. *Hydroxylamindithionat*, $(NH_3O)_2H_2S_2O_6$, aus Baryumdithionat und Hydroxylaminsulfat erhalten, bildet dem Ammoniumnitrat ähnliche Krystalle, die sich bei circa 120° zersetzen. Ammoniumpersulfat, $(NH_3)_2H_2S_2O_8$, bereits bekannt. 3. *Hydrazinphosphit*, $N_2H_4H_3PO_3$, aus Baryumphosphit und Hydrazinsulfat, krystallinische, hygroskopische Masse, die bei 36° schmilzt. Saures Ammoniumamidophosphat, $NH_2PO(OH)_2NH_3$, von Stokes dargestellt, vom Verfasser jedoch erst analysirt, krystallinisches,

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 17, 480—493; J. russ. phys.-chem. Ges. 30, 403—415.

stabiles Pulver, das sich bei circa 120° zersetzt. 4. *Saures Hydrazinphosphit*, $N_2H_4(H_3PO_3)_2$, aus saurem Baryumphosphit und Hydrazinsulfat. Gute Krystalle, die bei 82° ohne Zersetzung schmelzen. Ammoniumsubphosphat, $(NH_3)_2H_4P_2O_6$, von Salzer dargestellt, Krystalle, die bei 170° schmelzen. 5. *Hydrazinphosphat*, $N_2H_4H_3PO_4$, aus $BaHPO_4$ und Hydrazinsulfat erhalten, sehr hygroskopisches, bei 82° schmelzendes Salz. Hydroxylaminamidophosphat, $NH_2PO(OH)_2.NH_3O$, von Stokes beschrieben, krystallinischer Niederschlag, der sich bei circa 95° zersetzt. 6. *Saures Hydrazinphosphat*, $N_2H_4(H_3PO_4)_2$, aus $Ba(H_2PO_4)_2$ und Hydrazinsulfat gewonnen. Gute Krystalle. *Hydroxylaminsubphosphat*, $(NH_3O)_2H_4P_2O_6$, aus Baryumsubphosphat und Hydroxylaminsulfat, leicht löslich in Wasser, schmilzt unter Zersetzung bei 139°. 7. *Hydrazinsubphosphat*, $N_2H_4.H_4P_2O_6$, aus Subphosphorsäure und Hydrazinhydrat, in Wasser wenig lösliche Krystalle, die bei 152° schmelzen. Ammoniumdimetaphosphat, $(NH_4PO_3)_2$, von Lindboom dargestellt und analysirt. 8. *Ammoniumoxyamidosulfonat*, $NH(OH)SO_3HNH_3$, von Fremy unter dem Namen Sulfazidinammonium beschrieben, aber nicht analysirt. Krystallinische, im Laufe der Zeit sich zersetzende Masse. *Hydroxylaminamidosulfonat*, $NH_2SO_3.HNH_3O$, aus dem Baryumsalz der Amidosulfonsäure und Hydroxylaminsulfat; die wässerige Lösung zersetzt sich in der Wärme, das trockene Salz ist beständig. Isomer mit den beiden letztgenannten Salzen ist auch das Hydrazinsulfat. *Tr.*

A. Hantzsch. Bemerkung über Structurisomerie bei anorganischen Verbindungen [1]). — Da Sabanejeff in seiner Arbeit [2]) über Structurisomerie bei anorganischen Verbindungen zwei Sätze aus einer Arbeit von Hantzsch citirt, wonach die Existenz von scharf gesonderten Isomerien von verschiedener Atomverkettung bei anorganischen Molekülen noch niemals sicher nachgewiesen worden sei und Sabanejeff nun diese Frage wahrscheinlich als erledigt ansehen dürfte, so weist Verfasser darauf hin, in welchem Sinne dieser von ihm geschriebene Passus zu verstehen sei. Unter anorganischen Molekülen sind hier anorganische Nichtelektrolyte einerseits, oder anorganische Ionen andererseits zu verstehen. Er will also sagen, Structurisomerie ist bei anorganischen Nichtelektrolyten oder bei anorganischen Ionen bisher noch nicht sicher nachgewiesen, im Gegensatz zur nachgewiesenen Stereoisomerie. Dagegen ist Structurisomerie bei gewissen anorganischen Elektro-

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 19, 106—108. — [2]) Vorstehendes Referat.

lyten, nämlich bei complexen Salzen schon längst nachgewiesen. Aber selbst für Structurisomerie zwischen Nichtelektrolyt [Sulfamid, $SO_2(NH_2)_2$] und einem Elektrolyt [Sulfimid Ammonium $(SONH)(NH_4)$] ist ein Beispiel bekannt. Solche Isomerien, wie sie Sabanejeff nachgewiesen hat, sind bereits aber in zahlreichen Beispielen vertreten und dürften solche Isomerien, die dadurch zu Stande kommen, dafs Coordinationsstellen complexer Ionen durch verschiedene, an sich bekannte Gruppen von einfacher Structur und ohne Aenderung dieser Structur besetzt bezw. ausgewechselt werden, als *Coordinationsisomerien* nach dem Vorschlage von Werner zu bezeichnen sein. *Tr.*

K. A. Hofmann und F. Küspert. Eine Methode zur mafsanalytischen und gasometrischen Bestimmung von Hydroxylamin und Hydrazin [1]). — Die von den Verfassern angewandte Methode besteht darin, dafs sie sowohl Hydroxylamin als auch Hydrazin mit verdünnter schwefelsaurer Vanadinlösung oxydiren, den Stickstoff sammeln und die theilweise zu Vanadylsulfat reducirte Lösung mit Permanganat titriren. Die Umsetzung erfolgt gemäfs den Gleichungen:

$$\text{I. } 2NH_3O + O = N_2 + 3H_2O,$$
$$\text{II. } N_2H_4 + 2O = N_2 + 2H_2O.$$

Da die Stickstoffentwickelung schon bei 60° erfolgt, so läfst sich die Bestimmung in analoger Weise wie beim Diazostickstoff ausführen, der Kolbeninhalt wird dann titrirt. Die Vanadinsäurelösung bereitet man aus käuflichem Ammoniummetavanadiat, VdO_3NH_4, indem man 5 g desselben unter Kühlung in 50 ccm concentrirte Schwefelsäure löst und dann mit Wasser verdünnt. Die zu analysirende Substanz wird in verdünnter Schwefelsäure gelöst und langsam soviel Vanadinlösung hinzugefügt, dafs die Grünfärbung der Lösung bestehen bleibt. Die Stickstoffentwickelung beginnt schon bei Zimmertemperatur und wird schliefslich durch kurzes Erwärmen auf 60° zu Ende geführt. *Tr.*

Th. Curtius und J. Rissom. Neue Untersuchungen über den Stickstoffwasserstoff N_3H [2]). — Als Ausgangsmaterial diente das Stickstoffammonium. Die freie wässerige Säure wurde aus diesem oder aus den Mutterlaugen des Stickstoffbleis durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure bereitet. Bei der Darstellung von Stickstoffwasserstoffsäure aus dem Bleisalz mufs ein Ueberschufs von Schwefelsäure möglichst vermieden werden, da N_3H durch Kochen mit Mineralsäuren, wenn auch nur schwierig,

---

[1]) Ber. 31, 64—67. — [2]) J. pr. Chem. [2] 58, 261—309.

zersetzt wird. Auch Salzsäure wirkt zersetzend, doch geht eine solche Zersetzung sehr langsam vor sich, Stickstoff wird frei und Ammoniak entsteht gleichfalls. Durch Kochen mit reinem Wasser wird hingegen N_3H nicht zersetzt. Der zweite Theil der sehr umfangreichen Arbeit behandelt die Stickstoffmetalle, ihre Darstellung, die analytischen Methoden zur Erkennung der Stickstoffmetalle sowie Löslichkeitsbestimmungen der dargestellten Metallsalze. Von den Aziden, von denen einige auch von anderen Autoren schon beschrieben worden sind, führen Verfasser die folgenden an. *Stickstoffammonium*, N_4H_4. Dasselbe scheint rhombische Krystalle zu bilden, es ist nicht allein in trockenem Zustande bei gewöhnlicher Temperatur, sondern auch in Lösungen aufserordentlich flüchtig. Bei der Dampfdichte wurde, entsprechend der vollkommenen Dissociation, die halbe Dampfdichte von N_4H_4, also $\frac{N_4H_4}{2}$, ermittelt. Das Spectrum zeigte nach Kayser Wasserstofflinien und den rothgelben Theil des Stickstoffspectrums. *Stickstofflithium*, N_3Li, bereitet aus Lithiumsulfat und Stickstoffbaryum, bildet farblose, spiefsförmige, anisotrope Krystalle von hygroskopischer Beschaffenheit und explosivem Charakter. *Stickstoffnatrium*, N_3Na, hexagonale, doppelbrechende, nicht hygroskopische, nicht explosive Krystalle. *Stickstoffkalium*, N_3K, aus Ammoniumsalz und Kalilauge dargestellt, bildet es treppenförmige Krystalle. *Stickstoffrubidium*, N_3Rb, aus Rubidiumsulfat und Stickstoffbaryum, tafelförmige Krystalle. *Stickstoffcäsium*, N_3Cs, analog dem Rubidiumsalz dargestellt, giebt es aus Wasser undeutlich ausgebildete Krystalle mit rechtwinkliger Begrenzung. *Stickstoffthallium*, N_3Tl, erhält man durch Fällen von Stickstoffammonium mit Thalliumnitrat. Grofse, durchsichtige quadratische Blätter oder lange Nadeln (aus heifsem Wasser), die beim Schlag explodiren. *Stickstoffcalcium*, N_6Ca, aus Calciumhydroxyd und wässeriger 8 proc. N_3H bereitet, farblose, säulenförmige Krystalle. *Stickstoffstrontium*, N_6Sr, flimmernde Blättchen. *Stickstoffbaryum*, N_6Ba, säulenförmige Krystalle, die bei anhaltendem Erhitzen auf 180° unter Stickstoffentwickelung metallisches Baryum liefern. *Stickstoffdiammonium*, $N_3 . N_2H_5$, zersetzt sich beim Erhitzen. *Stickstoffmagnesium* und *Stickstoffberyllium* konnten nicht rein erhalten werden. *Basisches Stickstoffzink*, N_3ZnOH (?), bildet sich beim Eindampfen einer Lösung von Zink in N_3H. In Wasser sehr wenig lösliche, undeutliche anisotrope Krystalle. *Basisches Stickstoffmangan*, N_3MnOH (?), bleibt beim Eindampfen einer Lösung von $MnCO_3$ in 17 proc. N_3H als pulveriger Rückstand zurück.

Stickstoffcadmium, N_6Cd, analog dem Mangansalz dargestellt, bildet es hellgelbe, tafelförmige Kryställchen, mit Pyridin giebt das Cadmiumsalz *Pyridincadmiumazid*, $(C_5H_5N)_2N_6Cd$, farblose, grobkörnige, explosive Krystalle. *Stickstoffkupfer*, N_6Cu, kann entweder aus Stickstoffnatrium und Kupfersulfat oder aus Kupfer und N_3H bereitet werden. Braungelbe Krystalle, schon in feuchtem Zustande explosiv. (Vorsicht.) Aluminiumhydroxyd ist wie Aluminium in N_3H kaum oder wenig löslich. Lösliche Stickstoffmetalle scheiden aus neutralen Aluminiumsalzlösungen Thonerdehydrat ab. Das *Azid des Chroms*, CrN_9, scheint in wässeriger Lösung auch beim Kochen beständig, zersetzt sich erst beim Eindampfen der Lösung. *Ferroazid* ist in wässeriger Lösung in der Kälte beständiger als *Ferriazid*, dagegen ist es sehr empfindlich gegen Oxydationsmittel. Zinnchlorür und Stickstoffnatrium giebt wahrscheinlich ein Gemenge von basischen *Zinnaziden* mit Zinnhydroxyden. *Basisches Stickstoffnickel*, N_3NiOH (?); aus Stickstoffnatrium und Nickelsulfat entsteht eine klare Flüssigkeit, die beim Kochen alsbald ein explosives basisches Salz abscheidet. *Basisches Stickstoffkobalt*, $N_3.CoOH$, analog dem Nickelsalz bereitet, violetter Niederschlag. *Stickstoffkobaltkalium*, $CoN_6.KN_3$, entsteht beim Versetzen einer möglichst concentrirten Lösung von Stickstoffkobalt mit der berechneten Menge von Stickstoffkalium. Schöne seideglänzende, hellblaue Nadeln, die durch Stofs und Erhitzen explodiren. Zersetzt sich in wässeriger Lösung unter Bildung von $CoN_3.OH$. *Stickstoffkobaltammonium*, $CoN_6.N_4H_4$, analog dem vorigen bereitet, hellblaue, sehr explosive Krystalle. *Stickstoffnickelkalium*, $NiN_6.Ni_3K$ (?), hellgrünes, krystallinisches, explosives Salz. Durch Umsetzung zwischen Stickstoffalkalien und Platinchlorwasserstoffsäure scheinen *Kaliumplatinazid* ebenso *Ammoniumplatinazid* als nicht schwer lösliche, sehr explosive Verbindungen zu entstehen. Versuche mit Goldchlorid und Stickstoffnatrium führten zu einem äufserst explosiven Azid des Goldes. Zum Schlufs der Arbeit werden die krystallographischen Eigenschaften nochmals zusammengefafst, ebenso die Löslichkeitsverhältnisse und Explosionsverhältnisse der Azide der Alkali- und Erdalkalimetalle. *Tr.*

L. M. Dennis und C. H. Benedict. Ueber Salze der Stickstoffwasserstoffsäure [1]). — Von den Verfassern sind einige neue Salze dargestellt und untersucht worden. *Lithiumtrinitrid*, $LiN_3.H_2O$, erhalten aus Stickstoffwasserstoffsäure und Lithiumhydroxyd,

[1]) Amer. Chem. Soc. J. **20**, 225—232; Zeitschr. anorg. Chem. **17**, 18—25.

bildet dasselbe farblose, glänzende Nadeln. *Natriumtrinitrid*, NaN_3, farblose Krystalle. *Kaliumtrinitrid*, KN_3. Während des Abdampfens der wässerigen Lösung verflüchtigt sich Stickstoffwasserstoffsäure. Läfst man langsam an der Luft verdunsten und giebt Säure von Zeit zu Zeit hinzu, so erhält man ein gut krystallisirendes Salz, das an der Luft beständig ist. Durch Alkohol, in dem es nur wenig löslich, läfst es sich aus der wässerigen Lösung abscheiden. *Rubidiumtrinitrid*, RbN_3, feine Nadeln, in Wasser leicht löslich, durch Alkohol abscheidbar. *Cäsiumtrinitrid*, CsN_3, sehr leicht löslich in Wasser, krystallisirt erst über Schwefelsäure. Farblose Nadeln. Alle diese Alkalinitride sind, das Lithiumsalz ausgenommen, sehr luftbeständige Körper. *Calciumtrinitrid*, CaN_6, krystallisirt aus wässeriger Lösung beim Verdunsten derselben über Schwefelsäure. Kleine, weifse Krystalle, die beim Erhitzen heftig explodiren. *Strontiumtrinitrid*, SrN_6, analog dem Calciumsalz bereitet, krystallisirt ebenso. *Baryumtrinitrid*, BaN_6H_2O, glänzende Nadeln, die beim Erhitzen explodiren. (Curtius beschreibt es wasserfrei.) Im Anschlufs an die Beschreibung dieser Salze sind ihre krystallographischen Eigenschaften angeführt. Das Lithium- und Natriumsalz krystallisiren hexagonal, das Kalium-, Rubidium- und Cäsiumsalz tetragonal, das Calcium- und Strontiumsalz orthorhombisch und das Baryumsalz triklin. Bezüglich der Einzelheiten dieser krystallographischen Bestimmungen mufs auf die Originalarbeit verwiesen werden. *Tr.*

E. Divers. Absorption von Stickoxyd bei der Gasanalyse [1]). — Eine concentrirte alkalische Lösung von Natrium- oder Kaliumsulfit absorbirt rasch und vollständig das Stickoxyd, indem Alkali-(hypo)nitrososulfat gebildet wird. Giebt zufriedenstellende Resultate bei der Gasanalyse. *Tr.*

V. Thomas. Ueber die Absorption von Stickoxyd durch Ferrosalze [2]). — Durch diese Versuche weist Verfasser nach, dafs die Absorption nicht proportional dem Eisengewicht, das als Minimum in der Lösung enthalten ist, sondern dafs sie eine Function nach Art des Salzes darstellt. Bei den Versuchen mit Eisenbromür in wässerigen Lösungen ergab sich, dafs das Gesetz von Gay nicht genau befolgt wird. Während Eisenchlorür bei 12° einen Gehalt an Stickstoffdioxyd absorbirt, der für 100 Eisen 34,78 entspricht, so ist beim Bromür eine Temperatur von 0 bis 7° einzuhalten, wenn man gleiche Absorption erzielen will. Bei 20°

[1]) Chem. News **78**, 314. — [2]) Bull. soc. chim. [3] **19**, 343—347; vgl. JB. f. 1897, S. 552.

absorbirt das Chlorür 26 Proc. Gas, bezogen auf das Eisengewicht, Bromür hingegen nur 15 Proc. Auch in alkoholischer Lösung ist die Absorption beim Bromür geringer als beim Chlorür. Versuche, die mit Eisenjodür ausgeführt sind, zeigten, dafs die Temperatur auf die Absorption wenig Einflufs hat. *Tr.*

Thomas. Ueber die Absorption von Stickoxyd durch Ferrosalze [1]. — In dieser Arbeit zeigt Verfasser, dafs alle Ferrosalze, ohne Ausnahme, die Eigenschaft besitzen, Stickoxyd zu absorbiren, nicht blofs in wässeriger Lösung, sondern auch, wenn man an Stelle von Wasser ein anderes Lösungsmittel anwendet. Als solche Lösungsmittel fanden Verwendung Alkohol, Aether, Essigsäure und Aethylenbromid. Es ergab sich, dafs die Absorption verschieden ist gemäfs dem angewendeten Lösungsmittel. Für Eisenchlorür ist nach Gay die Absorption von NO in wässeriger Lösung für 100 Eisen 34,78 zwischen 4 und 12°, zwischen 16 und 22° nur 26,78 und bei 25° nur 18,92, während nach Graham die Absorption von NO in alkoholischem Eisenchlorür über 50 Proc. ergiebt. Verfasser fand bei 17° 51,37 Proc. und 54,57 Proc. bei 15°. *Tr.*

Thomas Gray. Die Reduction von Stickoxyd durch Kupfer mit besonderer Berücksichtigung der Dumas'schen Stickstoffbestimmungsmethode [2]. — Da von verschiedenen Seiten behauptet worden ist, dafs bei der Dumas'schen Stickstoffbestimmungsmethode metallisches Kupfer nicht völlig das Stickoxyd zu reduciren vermöge, hat Verfasser entsprechende Controlversuche ausgeführt. Verfasser hat NO-haltige Gase über erhitztes Kupfer geleitet und gefunden, dafs, wenn das Metall genügend erhitzt und der Gasstrom nicht zu rasch übergeleitet wird, alles NO reducirt wird. Bei NO-haltigem Stickstoff liefs sich gleichfalls alles NO zerlegen, es zeigte sich aber hierbei, dafs eine wiederholt benutzte Spirale günstiger wirkt. Im Anschlufs hieran hat Verfasser Versuche mit Harnsäure, Acetanilid, m-Dinitrobenzol und Hippursäure ausgeführt und kommt auf Grund seiner Versuche zu dem Schlusse, dafs sich die Bildung von NO vermeiden läfst, wenn man folgende Versuchsbedingungen einhält. Er benutzt eine 5 cm lange Spirale, die fest zusammengerollt und so dick ist, dafs man sie nur durch festes Drücken in das Rohr einführen kann. Man mufs die Spirale stark erhitzen und unterbricht den CO_2-Strom, der zum Austreiben der Luft dient, während der Verbrennung. *Tr.*

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] **19**, 419—422. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. **17**, 741—743 u. 829.

E. Divers. Reaction zwischen Stickoxyd und Silbernitrat[1]. — In einem NO-Strome zersetzt sich Silbernitrat viel leichter, d. h. bei niederer Temperatur, als wenn man es im Luft- oder CO_2-Strome erhitzt. Die Producte sind, abgesehen von O, dieselben, nämlich NO_2, Ag, $AgNO_2$. Silbernitrit ist im Stickoxydstrome in reichlicher Menge vorhanden; ist es abwesend und dementsprechend eine höhere Temperatur angewandt, so findet man es nur in geringer Menge unter den Zersetzungsproducten, da es vermuthlich in NO_2 und Ag zerfällt. Entweder wirkt NO direct auf $AgNO_3$ ein, oder, was wahrscheinlicher ist, die Zersetzung von $AgNO_3$ in O und $AgNO_2$ erfolgt bei 220 bis 250° rascher durch die Anwesenheit von NO, da letzteres sofort den bei der Zersetzung entstehenden Sauerstoff aufnimmt. Stickoxyd ist ohne Einwirkung auf Natrium-, Kalium-, Baryum- oder Bleinitrat. *Tr.*

E. Divers und T. Haga. Bereitung von Hyponitrit aus Nitrit durch Oxyamidosulfonat[2]. — Natriumnitrit kann leicht und vollkommen in Oximidosulfonat umgewandelt werden, wenn man es in der berechneten Menge Natriumcarbonat löst und SO_2 in die Lösung einleitet. Natriumoxyimidosulfonat kann durch Hydrolyse sehr scharf in Oxyamidosulfonat umgesetzt werden. Natriumoxyamidosulfonat läſst sich in Hyponitrit und Sulfit zerlegen, wenn man in der concentrirten Lösung viel Aetzkali löst. Natriumnitrit kann in 60 Proc. seines Aequivalentes Silberhyponitrit verwandelt werden. Bei der Sulfonirung des Nitrits muſs die Temperatur von 0° eingehalten werden. Die Hydrolyse des Oximidosulfonats muſs bei Abwesenheit von Sulfit geschehen, bei gewöhnlicher Temperatur. Die Dauer der Hydrolyse ist 24 Stunden. Es entsteht dann nur Oxyamidosulfonat und saures Sulfat. Man neutralisirt die Lösung mit Alkalicarbonat und löst alsdann soviel Aetzalkali darin, daſs die Lösung gleiche Mengen Wasser und Alkali enthält. Nach 30 stündigem Stehen fällt man das Hyponitrit fractionirt mit Silbersulfat aus der stark verdünnten alkalischen Flüssigkeit. Sulfit und Alkali bleiben in Lösung. Um nun das Silberhyponitrit von dem mit ausgefallenen metallischen Silber zu trennen, löst man in sehr kalter verdünnter Schwefelsäure, filtrirt und neutralisirt schlieſslich mit Natriumcarbonat. Etwa 80 Proc. Oxyamidosulfonat gehen in Hyponitrit über. *Tr.*

A. Kirschner. Beiträge zur Kenntniſs der untersalpetrigen Säure[3]. — Verfasser hat die von Divers und Haga stammende

[1] Chem. News 78, 314. — [2] Daselbst, S. 313—314. — [3] Zeitschr. anorg. Chem. 16, 424—437.

Methode zur Bereitung der untersalpetrigen Säure etwas modificirt. Er löst 50 g oximidosulfonsaures Kalium in 35 ccm Wasser durch Kochen auf, kühlt dann stark ab und fügt 10 ccm concentrirte Natronlauge (1 : 1) hinzu, dafür sorgend, dafs die Temperatur von 30° nicht überschritten wird. Nach weiterem Abkühlen auf 10° giebt er nochmals 90 ccm Natronlauge zu und erwärmt schliefslich eine halbe bis drei viertel Stunde auf 50°. Hat die durch das Hinzufügen der Natronlauge eintretende N_2O-Entwickelung nachgelassen, so löst er die Salzmasse in circa 1 Liter Wasser und hat nun eine Lösung, die Sulfat, Sulfit, Hyponitrit und wenig Oximidosalz, vielleicht auch etwas Hydroxylamin enthält. Die letztgenannten Verbindungen werden nunmehr durch Zusatz von gelbem Quecksilberoxydsalz unschädlich gemacht und die Flüssigkeit von dem fein vertheilten Quecksilber getrennt. Das auf 4 Liter verdünnte Filtrat liefert jetzt beim Versetzen mit Silbernitrat (5 proc.) einen lichtgelben Niederschlag von Silberhyponitrit. Das Silbersalz ist mit etwa 3 Proc. Chlorsilber, Silberoxyd und Silber noch verunreinigt. Die *Hyponitrite der Erdalkalien* stellte Verfasser dar, indem er Silberhyponitrit in starkem Ammoniak löste und die filtrirte Lösung mit einer ammoniakalischen Lösung der Nitrate der Erdalkalien versetzte. Die Salze fallen dann krystallinisch aus, werden durch Decantation mit Ammoniakwasser ausgewaschen, gesammelt, mit Alkohol und Aether nachgewaschen und durch Ausbreiten auf Papier getrocknet. Die Zusammensetzung dieser Salze ist die folgende: $Ba(NO)_2 + 4H_2O$; $Sr(NO)_2 + 5H_2O$ und $Ca(NO)_2 + 4H_2O$. Alle drei Salze sind in Wasser ein wenig mit alkalischer Reaction löslich. *Bleihyponitrite.* Wird eine Lösung von Natriumhyponitrit mit Bleiacetat versetzt, so wird zunächst ein weifses, unlösliches Salz abgeschieden, das vermuthlich ein basisches Salz darstellt. Läfst man dieses Salz mit überschüssiger Essigsäure stehen, so wird es bald gelb und krystallinisch und zeigt die normale Zusammensetzung $Pb(NO)_2$. Das Natriumhyponitrit wurde aus dem Silbersalz bereitet. Sowohl das basische (?) als auch das normale Bleisalz sind in Wasser unlöslich; beim Erhitzen verpufft das basische, während das gelbe explodirt. *Kupferhyponitrit*, $Cu(NO)_2 . Cu(OH)_2$. Dasselbe erhält man als amorphes, grünes Pulver, wenn man eine Lösung von Natriumhyponitrit mit Kupfersulfat versetzt und dann mit Ammoniak neutralisirt. *Silberhyponitrit*, $Ag_2(NO)_2$. Rein gewonnen durch Lösen des rohen Silbersalzes in sehr verdünnter Salpetersäure und Neutralisiren mit Ammoniak. Das so resultirende Salz ist amorph, kann aber krystallinisch erhalten werden, wenn man

es mit concentrirtem Ammoniak digerirt und das Filtrat in viel Wasser gieſst. Die untersalpetrige Säure macht, wie aus weiteren Versuchen des Verfassers sich ergiebt, weder Jod aus einer Jodkaliumlösung frei, noch entfärbt sie eine Jodlösung. Brom sowohl als auch Permanganat wirken hingegen oxydirend auf die Säure. Letztgenanntes Oxydationsmittel bewirkt, daſs 1 Mol. $H_2N_2O_2$ nur 1 At. Sauerstoff aufnimmt, ein Befund, der mit den Beobachtungen von Thum nicht übereinstimmt. *Tr.*

J. Cotrait. Bestimmung der Nitrate und Nitrite als Stickstoffoxyd [1]). — Es handelt sich hierbei um die Beschreibung eines Apparates, der die bei der Schlösing'schen Methode auftretenden Miſsstände vermeiden soll. *Tr.*

H. Bornträger. Ueber eine charakteristische Reaction der salpetrigen Säure [2]). — Versetzt man ein Mangansalz oder Permanganat mit salpetrigsaurem Natrium, Salpetersäure, Natronlauge und unterchlorigsaurem Natrium bis zur stark alkalischen Reaction und kocht, so erhält man eine violettrothe Lösung, die Manganoxyd suspendirt enthält. Filtrirt man jetzt, so erhält man ein grünes Filtrat von mangansaurem Natrium, wenn man die violettrothe Lösung in einer groſsen Schaale an der Luft stehen läſst. Auf dem Wasserbade erhitzt, wird die Lösung violettschwarz. *Tr.*

A. Bömer. Ueber eine angebliche „salpetrige Säurereaction" eines Wasserleitungswassers [3]). — Ein Leitungswasser zeigte mit Jodzinkstärkelösung und Schwefelsäure sofort eine intensive Blaufärbung. Bei genauerer Besichtigung lieſsen sich in demselben äuſserst feine schwarze Flöckchen erkennen, welche aus Manganoxyd bezw. Superoxyd bestanden. Wurden dieselben entfernt, so trat die Reaction nicht mehr ein. Die Blaufärbung war somit nur darauf zurückzuführen, daſs die Manganverbindungen bei Gegenwart von Chloriden und freier Schwefelsäure Jod frei machten. Ein Stück der Bleirohrleitung, durch welche das Wasser geflossen war, wies einen dunkelfarbigen Belag auf, welcher 72,41 Proc. Manganoxydul enthielt und wohl eine Ablagerung aus dem Wasser war. Woher die Manganverbindungen stammten, ob aus dem Boden — es handelte sich um Grundwasser — oder aus den Eisenrohren der Leitung, konnte nicht ermittelt werden. Verfasser empfiehlt, vor der Prüfung auf salpetrige Säure die Wässer,

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1898, S. 247—248. — [2]) Deutsche Chemikerzeit. 13, 90. — [3]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genuſsm. 1, 401.

welche nicht vollständig klar erscheinen, durch ein vorher ausgewaschenes Filter zu filtriren. *Smdt.*

Ch. Francke. Mineralsäuren hoher Concentration: Salpetersäure [1]). — In dieser Arbeit werden die verschiedenen Verfahren und Apparate, die in der Salpetersäurefabrikation eingeführt sind und welche die Bereitung einer möglichst concentrirten und reinen Säure bezwecken, besprochen. *Tr.*

V. H. Veley und J. J. Manley. Die elektrische Leitfähigkeit der Salpetersäure [2]). — Diese Arbeit ist ein Bericht über die Leitfähigkeit der Salpetersäure, deren Procentgehalt von 1,3 bis 99,97 bei den verschiedenen Versuchen schwankte. Die Säure war von Reductionsproducten derselben sowohl als auch von Schwefelsäure und Halogenwasserstoffsäure so weit als möglich befreit. Die vorläufigen Versuche hatten nämlich gezeigt, dafs Spuren von salpetriger Säure die Resultate verschlechterten. Die Säure von 99,97 Proc. zeigte folgende Dichten: $D\,4/4 = 1{,}54212$; $14{,}2/4 = 1{,}52234$; $24{,}2/4 = 1{,}50394$. Als Methoden fanden diejenige von Kohlrausch und die Carey Foster'sche Verwendung. Die nach beiden erhaltenen Resultate zeigten gute Uebereinstimmung. Die Bestimmungen wurden bei 0, 15 und 30° ausgeführt und ergaben, dafs der specifische Widerstand bei Concentrationen von 1,3 bis 30 Proc. abnimmt und zwar anfangs mehr, dann weniger rasch. Erhöht man die Concentration, so nimmt der Widerstand langsam zu bis 76 Proc., schliefslich rascher, bis das Maximum von 96,12 Proc. erreicht ist, dann tritt plötzlich wieder eine Abnahme ein. Von 1,3 bis 96,12 Proc. besitzt die Leitfähigkeit einen positiven Temperaturcoëfficienten, dann wird er negativ. Die Säure von 96 bis 99,97 Proc. enthält wenige freie Ionen, dies stimmt nicht mit der Theorie überein, die zu einem entgegengesetzten Ergebnifs führt. Trägt man den Procentgehalt und die Widerstände in ein Coordinatensystem ein, so erhält man die Punkte der Discontinuität bei Procentgehalten, die annähernd der Zusammensetzung der Hydrate $HNO_3 . 2H_2O$, $HNO_3 . H_2O$, $2HNO_3 . H_2O$ und weniger scharf dem Hydrat $HNO_3 . 10H_2O$ entsprechen. *Tr.*

Wilhelm Ackermann. Ueber eine neue Methode, Salpetersäure zu bestimmen [3]). — Diese neue Methode gründet sich auf die Bildung von Ammoniak beim Erwärmen von Eisenoxydulhydrat mit Salpeterlösung. Verwendet werden auf 1 g Kalisalpeter 40 g Vitriol. Die Bestimmung wurde, wie folgt, ausgeführt. In

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1898, S. 259—260. — [2]) Lond. R. Soc. Proc. 62, 223—225. — [3]) Chemikerzeit. 22, 690—691.

einer Kochflasche (500 ccm) bringt man 1 g Kalisalpeter, 30 ccm NaOH (1,33) und 40 g Eisenvitriol, in Wasser gelöst, zusammen. Die Menge des Wassers, die zum Einspülen des Salpeters und zum Lösen des Vitriols diente, betrug meist 160 ccm. Ein kleiner Fingerhut voll Ferr. pulv. oder red. wird dann zur Verhinderung des Stofsens zugefügt und der Kolben mit einem Reitmair'schen Kugelaufsatz sowie mit einem aufrechtstehenden Kühler verbunden, dessen Rohr aus einer engen Verbrennungsröhre besteht, die in die vorgeschlagene Säure taucht. Die Destillation ist meist nach einer halben Stunde beendigt, und nunmehr wird die Säure zurücktitrirt. Durch blinde Versuche bestimmt man vorher die aus Vitriol, Lauge und Wasser stammenden Spuren von Ammoniak und bringt deren Summe bei der Berechnung in Abzug. Zur Laugenbereitung eignet sich am besten das rohe hochgrädige Aetznatron, den Vitriol bereitet man am vortheilhaftesten aus Eisendraht und reiner Schwefelsäure. Das oben angegebene Wasserquantum genügt; im Gegentheil, es wirkt sogar bei zu starker Verdünnung das $Fe(OH)_2$ schwächer. Als Indicator bei der Titration fand Lackmus Verwendung. Durch Vermehrung der Lauge wird die Reduction verlangsamt. An einer neutralen Reaction des Nachlaufs bei der Destillation hat man einen sicheren Anhalt für das Ende der Reaction. Alkalichloride, -sulfate und -acetate sind ohne Einflufs auf die Reduction, weinsaure Salze verhindern sie. Ist Phosphorsäure zugegen, so fügt man vorher so viel einer Chlorcalciumlösung von bekanntem Gehalte hinzu, als zur Ueberführung des vermutheten Quantums löslicher Phosphorsäure in gesättigt phosphorsauren Kalk sicher ausreicht und verfährt im Uebrigen wie oben erwähnt. *Tr.*

E. Bohlig. Ueber eine neue Bestimmungsmethode der Salpetersäure [1]). — Für die Bestimmung der Salpetersäure im Quellwasser dient der feste Abdampfrückstand von 100 ccm Wasser, der in einem gewogenen Erlenmeyer'schen Glaskölbchen, auf einer Eisenplatte stehend, über einer Gasflamme zur Trockne eingekocht wird. (Es ist zweckmäfsig, vor dem völligen Trockenwerden noch ein Drahtnetz unterzuschieben und die Flamme etwas zu verkleinern.) Nach dem Wiederwägen des erkalteten Kölbchens sammt Rückstand läfst man einige Cubikcentimeter chemisch reiner concentrirter Schwefelsäure zufliefsen und bewegt das Kölbchen, bis der ganze Inhalt eine homogene Masse bildet. Unmittelbar nach dem Hinzufügen der Säure setzt man einen doppelt

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 37, 498—501.

durchbohrten Gummistopfen auf, der mit zwei kurzen Glasröhrchen versehen ist, die am anderen Ende einen eben solchen Stopfen tragen, der zum Verschlufs eines zweiten Kölbchens dient, das man vorher mit 80 bis 100 ccm destillirtem Wasser beschickt hat. Ist im ersten Kölbchen die Gasentwickelung beendigt und alles gleichmäfsig gelöst, so verbindet man durch Schräghalten den Stopfen mit dem zweiten, das Wasser enthaltende Kölbchen und läfst das Wasser sich auf die schwefelsaure Lösung ergiefsen. Durch wiederholtes Umdrehen des Apparates bringt man die entwickelten Gase zur völligen Absorption. Enthielt das untersuchte Wasser die geringste Spur Salpetersäure, so erhält man die Jodstärkereaction sehr stark. Diese Reaction rührt aber nicht nur von der salpetrigen Säure, sondern auch von freiem Chlor her: $2HNO_3 + 6HCl = 2H_2O + Cl_6 + 2NO$. Es ist diese Reaction auch an die gleichzeitige Anwesenheit einer genügenden Menge Chlormetall gebunden, das man eventuell dem Wasser vorher zusetzen kann. Um diese Reaction für die quantitative Bestimmung der Salpetersäure zu verwerthen, bringt man in das obere Kölbchen ein bestimmtes Volumen einer mit viel Wasser verdünnten Ferrocyankaliumlösung, deren Gehalt man vorher mit Permanganat genau ermittelt hat. Nach vollendeter Absorption spült man das Kölbchen sorgfältig aus und titrirt mit Permanganat zurück. Organische Substanzen wirken nicht störend auf die Bestimmung, auch kann man das Ferrocyankalium mit schwefelsaurem Kupfer zurücktitriren. Zweckmäfsig ist es, die auf Salpetersäure zu prüfende Flüssigkeit durch Kochen mit kohlensaurem Kalium von Schwermetallen und Erden zu befreien. Zur Berechnung dienten die folgenden Gleichungen: $2(K_4FeCN_6 + 3aq) + Cl_2 = 2KCl + K_6Fe_2CN_{12} + 3H_2O$ und $2HNO_3 + 6HCl = 4H_2O + 6Cl$. Hieraus ergiebt sich $\frac{2(HNO_3)}{3} + 2HCl = 2Cl = \frac{KMnO_4}{2,5}$. Angewandte Lösungen 4,39 g $(K_4FeCN_6 + 3aq)$ auf 1000 ccm, ferner 0,21 g KNO_3 auf 1000 ccm und 1,26 g $KMnO_4$ auf 1000 ccm.

Tr.

Berthelot. Ueber die Reaction zwischen freiem Wasserstoff und Salpetersäure [1]. — Im Anschlufs an die Versuche über die Einwirkung von Wasserstoff auf reine concentrirte Schwefelsäure (Dieser JB., S. 402), hat Verfasser neuerdings die Einwirkung von Wasserstoff auf Salpetersäure zum Gegenstand einer Untersuchung gemacht. Es zeigte sich hierbei, dafs zwischen diesen

[1] Compt. rend. 127, 27—29; Ann. chim. phys. [7] 15, 321—324.

beiden Körpern, weder in der Kälte noch bei 100°, selbst unter Bedingungen, wo Salpetersäure schon für sich allein unter Sauerstoffabgabe sich zersetzt, irgend welche Umsetzung statfindet. Bei diesen Versuchen befand sich die Salpetersäure in einer Glaskugel, die in einem zugeschmolzenen, mit Wasserstoff gefüllten Rohre zerbrochen wurde. Nachdem das Ganze 14 Tage dem Sonnenlicht ausgesetzt war, war aller Wasserstoff noch unversehrt vorhanden, während andererseits sich Sauerstoff durch Zersetzung der Salpetersäure gebildet hatte. Im Dunkeln bildet sich bei gewöhnlicher Temperatur kein Sauerstoff als Zersetzungsproduct der Salpetersäure, sondern erst bei 100°, wie entsprechende Versuche des Verfassers zeigen. *Tr.*

Berthelot. Ueber die Zersetzung der Salpetersäure durch Hitze bei wenig hohen Temperaturen[1]. — Verfasser hat Salpetersäure im zugeschmolzenen evacuirten Rohre in völliger Dunkelheit längere Zeit aufbewahrt. Es zeigte sich, dafs im Dunkeln bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb von zwei Monaten keinerlei Zersetzung der Salpetersäure zu beobachten war. Bei einer Temperatur von 100° tritt im Dunkeln eine Zersetzung ein im Sinne der folgenden Gleichung: $2NO_3H = 2NO_2 + O + H_2O$; jedoch bleibt die Zersetzung unvollkommen, weil sich bei diesem Processe Wasser bildet und verdünnte Salpetersäure bei 100° nur geringe Zersetzung erfährt. Sauerstoff und Stickstoffperoxyd haben keine Tendenz sich zu vereinigen. Andererseits bildet reines Peroxyd in Gegenwart von Wasser gemäfs den relativen Mengen dieser beiden Stoffe entweder verdünnte Salpetersäure oder salpetrige Säure gemäfs den Gleichungen

$$2NO_2 + nH_2O = NO_2H + NO_3H + (n-1)H_2O,$$
$$3NO_2 + nH_2O = 2NO_3H + (n-1)H_2O + NO.$$

Verfasser bespricht schliefslich noch die Zersetzung der Salpetersäure durch Wärme vom thermochemischen Standpunkte. Er zeigt, dafs die Zersetzung der verdünnten Säure endothermisch bleibt und viel mehr Wärme verlangt als diejenige der reinen Säure. Daraus erklärt sich, dafs die Hydratation die Beständigkeit der Säure steigert. Die Zersetzung einer Säure $NO_3H + 2{,}7\,H_2O$ ist im geschlossenen Gefäfse bei 100° nahezu gleich Null. *Tr.*

Berthelot. Ueber die Wärme, welche bei der Reaction zwischen kleinen Mengen Wasser und beträchtlichen Mengen von

[1] Compt. rend. 127, 83—88; Ann. chim. phys. [7] 15, 325—331.

reiner Salpetersäure entwickelt wird [1]). — Nach und nach wurde bei 11° Wasser zur Säure gefügt, so dafs die Menge des ersteren etwa den hundertsten Theil der Säure beim jedesmaligen Zufügen ausmachte. Es ergab sich:

$$31,44\,NO_3H + H_2O + 4,54 \text{ Cal.}$$
$$31,44\,NO_3H\ 2.\ H_2O + 4,55 \text{ „}$$
$$31,44\,NO_3H\ 3.\ H_2O + 4,59 \text{ „}$$

sonach ist $10,5\,NO_3H + H_2O + 4,56$ Cal.; frühere Versuche, die bei 10° ausgeführt waren, hatten ergeben $2\,NO_3H + H_2O + 4,06$ Cal. und $NO_3H + H_2O + 3,34$ Cal. *Tr.*

Thomas Fairley. Verfahren zur Darstellung von Ammoniumnitrat. [D. R.-P. Nr. 97400 [2])]. — Das Verfahren beruht auf der Beobachtung, dafs aus Ammonium- und Natriumnitrat enthaltenden Lösungen, wie solche bei der bekannten Anwendung des Ammoniaksodaprocesses auf Natriumnitrat neben dem ausgeschiedenen Natriumbicarbonat erhalten werden, bei starker Abkühlung bis unter 0° das bei der Temperatur über 0° leichter lösliche Ammoniumnitrat auskrystallisirt, während das sonst schwerer lösliche Natriumnitrat in Lösung bleibt. In seiner Anwendung auf Mischungen von festem Ammonium- und Natriumnitrat gestaltet sich das neue Verfahren in der Weise, dafs man das Salzgemisch in einer möglichst geringen Menge Wasser oder von der Abscheidung des Ammoniumnitrats berührenden Mutterlauge auflöst und darauf die Lösung stark abkühlt. Die Abkühlung der Laugen kann theilweise schon durch Hinzufügung des durch Verdampfen eines anderen Theiles der Lauge gewonnenen Salzgemisches — Ammonium-Natriumnitrat — erzielt werden. *Op.*

Robert Nicol Lennox. Verfahren zur Reinigung von Ammoniumnitrat bezw. Gewinnung desselben aus Salzgemischen. [D. R.-P. Nr. 96689 [3]).] — Das Verfahren beruht auf dem Verflüchtigen und Wiedercondensiren des Ammoniumnitrats im Vacuum. In einer Anwendung auf die bekannte Gewinnung des Ammoniumnitrats aus einem Gemenge von Ammoniumsulfat und Natriumnitrat gestaltet es sich in der Weise, dafs man das Gemenge in einer Retorte im Vacuum erhitzt und die übergehenden Ammoniumnitratdämpfe condensirt. *Op.*

---

[1]) Ann. chim. phys. [7] 14, 207—208. — [2]) Patentbl. 19, 402. — [3]) Daselbst, S. 452.

Argongruppe.

R. Nasini, F. Anderlini und R. Salvadori. Gas der Therme von Abano, der boraxführenden Soffione von Toscana und das brennbare Gas des bologneser Appennins[1]. — Aus dieser sehr ausführlichen Untersuchung über genannte Gase, die auf chemischem und spectroskopischem Wege ausgeführt worden ist, ergiebt sich, dafs das Gas der Therme von Abano ca. 2 Proc. Argon neben wenig Helium enthält, bezogen auf den Gesammtstickstoff. Im Gase des bologneser Appennins sind 3 Proc. Argon ohne Helium und in den boraxführenden Soffionen von Larderello 2 Proc. Argon und 1 Proc. Helium nachgewiesen worden. Argon und Helium sind auch bei den beiden letzten Gasen auf den Gesammtstickstoff bezogen. *Tr.*

Max Bamberger und Anton Landsiedl. Ueber den Nachweis von Argon in den Badequellen von Vöslau bei Wien[2]. — Das Gas bestand aus 91,0 Proc. N, 7,8 Proc. O und 1,2 Proc. CO_2. Das Gas wurde ferner auf Argon geprüft; aus 1650 bezw. 1620 ccm Stickstoff konnten 21,3 bezw. 22,4 ccm Argon erhalten werden. Die spectralanalytische Untersuchung, welche von Eder und Valenta ausgeführt wurde, bestätigte die Reinheit des so erhaltenen Argons. *Tr.*

W. Ramsay und M. W. Travers. Fergusonit, ein endothermes Mineral[3]. — Dieses von Hartwell entdeckte Mineral kommt im Glimmer und Feldspath vor und enthält Niob, Tantal, Yttrium, Erbium, Cer, Uran, Titan, Zirkon etc. Aus der Analyse ist zu ersehen, dafs das Mineral wesentlich Yttriumniobat ist und daneben Uranoxyd, wenn auch in geringer Menge, enthält. Erhitzt man nun dieses Mineral auf 500 bis 600°, so wird es plötzlich glühend, entwickelt Helium und seine Dichte nimmt ab. Dieses durch Erhitzen im luftleeren Raume entbundene Gas enthielt 75,50 Proc. Helium, 5,47 Proc. H, 17,14 Proc. C und 1,88 Proc. N. Als der Rückstand, mit saurem Kaliumsulfat gemischt, nochmals zur Rothgluth erhitzt wurde, wurde nochmals Gas entwickelt, das zum Theil von O, SO_2 und CO_2 befreit, 60,3 Proc. Helium, 7,3 Proc. N und 32,4 Proc. O enthielt. Die Dichte betrug vor dem Erhitzen 5,619, nach dem Erhitzen 5,375. Verfasser haben die Wärmemenge, welche das Mineral bei der Abgabe seines

---

[1]) Gazz. chim. ital. 28, I, 81—153. — [2]) Monatsh. Chem. 19, 114—115; Wien. Akad. Ber. 107, 138—139. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. 25, 568—572; Chem. News 77, 64—65; Lond. R. Soc. Proc. 62, 325—329.

Heliums entwickelt, bestimmt. Die Zersetzungswärme von 1 g des Minerals betrug 8,09 K. Die mittlere specifische Wärme des Minerals ist nach den Messungen von Shields zwischen 0° und 17,3° = 0,1069. Es ist nach der Beschaffenheit des Minerals anzunehmen, dafs das Helium nicht mechanisch eingeschlossen, sondern in Form einer chemischen Verbindung in dem Mineral enthalten ist. Ist diese Annahme richtig, so mufs die Verbindung endotherm sein. Auch Gadolinit und Aeschinit weisen endotherme Eigenschaften auf, vergröfsern aber beim Erhitzen ihre Dichte. Von diesen beiden Mineralien enthält nur das zuletzt genannte Helium in geringer Menge. *Tr.*

Morris W. Travers. Der Ursprung der Gase, die beim Erhitzen von mineralischen Substanzen, Meteoriten etc. entwickelt werden [1]. — Von Tilden [2] ist die Ansicht ausgesprochen worden, dafs die beim Erhitzen gewisser Mineralien entwickelten Gase in diesen Substanzen in Gaszustand in kleinen Höhlungen unter hohem Druck eingeschlossen seien. Für diese seine Ansicht macht er geltend, dafs das krystallisirende Gestein sich in einer CO_2 und dampfreichen Atmosphäre befunden habe, zusammen mit einer leicht oxydirbaren Substanz bei mäfsig hoher Temperatur. Als solche Substanzen konnten Kohlenstoff, Metall oder ein niedriges Metalloxyd in Betracht kommen. Hierzu bemerkt nun Verfasser folgendes. Man könne bei einzelnen Mineralien in Dünnschnitten solche Höhlungen nicht erkennen; ferner sei es auffallend, dafs man nahezu die gleiche Gasmenge erhalte, wenn man das gepulverte oder das nur in kleine Stücke zertheilte Mineral erhitze. Aus letzterer Beobachtung ergiebt sich, dafs, falls solche Höhlungen wirklich existiren, sie doch sehr klein sein müssen. Es wird ferner darauf hingewiesen, dafs die Menge von H und CO, die beim Erhitzen gewisser Mineralien entsteht, immer in einer gewissen Beziehung steht zu der Menge des FeO sowie zur Menge des beim Erhitzen abgegebenen Wassers. Solche Mineralien, die nur beim Erhitzen H und CO liefern, entwickeln diese Gase nicht, wenn man sie mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, dies spricht entschieden gegen die Annahme von Tilden. Diese Gase könnten nun sich gemäfs der folgenden Gleichungen bilden: $2 FeO + H_2O = Fe_2O_3 + H_2$ und $2 FeO + CO_2 = Fe_2O_3 + CO$. Die Differenz des FeO vor und nach dem Erhitzen müfste also äquivalent sein der Menge des entwickelten H + CO. An einem Chlorid von Zoptan in Moravia hat Verfasser diese Annahme durch das

[1]) Chem. News 78, 305—307. — [2]) JB. f. 1897, S. 575.

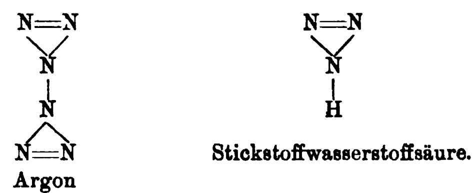
Experiment bestätigt gefunden. Auch Mineralien, die MnO enthalten, müssen H und CO beim Erhitzen entwickeln, ferner erhält man bei Mineralien mit niedrigen Uranoxyden (Yttrotantalit, Samarskit) beim Erhitzen geringe Mengen von H. Die flüssigen Kohlenwasserstoffe, die in gewissen krystallinischen Mineralien vorkommen, könnten durch eine zerstörende Destillation aus bituminösen Stoffen entstanden sein, die durch Infiltration in das Mineral gelangt sind. Stickstoff scheint beim Erhitzen der Mineralien nur selten aufzutreten. Als Quarz, Glimmer und Feldspath für sich erhitzt wurden, konnten aus Quarz und Feldspath H, CO und CO_2 erhalten werden, während Glimmer nur H ergab. Weitere Untersuchungen ergaben, dafs der Feldspath freies Eisen einschliefst, dieses ist die Ursache des Wasserstoffs, der beim Behandeln des Minerals mit Säuren entsteht. H und CO, die beim Erhitzen des Feldspaths abgegeben werden, bilden sich aus Wasser und CO_2, wenn diese auf FeO und Fe, die im Feldspath enthalten sind, einwirken. *Tr.*

Morris W. Travers. Der Ursprung der Gase, die beim Erhitzen von mineralischen Substanzen, Meteoriten etc. entwickelt werden [1]. — Es ist schon lange bekannt, dafs, wenn man Meteorite im Vacuum erhitzt, beträchtliche Gasmengen abgegeben werden. Das Gas besteht in der Hauptsache aus Wasserstoff, Kohlenoxyd, Kohlensäure und Kohlenwasserstoffen. In einigen Meteoriten ist auch wohl Stickstoff gefunden worden. Es scheinen die Gase nicht als solche in den Meteoriten enthalten zu sein, sondern beim Erhitzen als Zersetzungsproducte ihrer nicht gasförmigen Constituenten zu entstehen. Man kann daher aus der Natur der beim Erhitzen entwickelten Gase keinen Schlufs auf die Geschichte des Meteoriten ziehen. Der einzige Beweis, der für die Annahme sprechen könnte, dafs genannte Gase wie H, CO, N, He, A in freiem Zustande in den mineralischen Substanzen enthalten sind, aus denen sie sich beim Erhitzen entwickeln lassen, ist der Umstand, dafs man an solchen Mineralien zuweilen bei der mikroskopischen Prüfung Höhlungen erkennen kann. Solche Höhlungen können scheinbar leer sein oder Flüssigkeit enthalten. Beim Erwärmen des Minerals verschwindet dann die Flüssigkeit bei einer Temperatur, welche einige Grade unter der kritischen Temperatur der Kohlensäure oder irgend eines Kohlenwasserstoffs liegt. Wenn nun auch in compacten Mineralien CO und Kohlenwasserstoffe, d. h. leicht zu verflüssigende Gase enthalten sein können,

[1]) Chem. News 78, 317—318; Lond. R. Soc. Proc. 64, 130—142.

so läſst sich die Analogie nicht für Gase wie H, He in Verbindung bringen mit Mineralien wie Chlorit, Glimmer und Cleveït, welche manche Spalten aufweisen. Die Resultate von solchen Untersuchungen können nicht als Speculationsbasis für den Ursprung und die Geschichte von den in Frage kommenden Substanzen dienen. *Tr.*

Siegfried Jakobi. Zur Argonfrage[1]. — Von Dennstedt und Goehlich[2] ist versucht worden, vom Stickstoffwasserstoff durch Oxydation zum Argon zu gelangen, was bisher nur einen negativen Erfolg hatte.



Verfasser ist nun der Ansicht, daſs vielleicht das Argon der Formel N_6 entsprechen könnte, da eine Formel

N_3 oder N—N
\\|/
N

sich nicht gut mit den bisher erkannten Bindungsgesetzen in Einklang bringen läſst. Er schlägt deshalb vor, durch Einwirkung von Stickoxydul auf freies Hydrazin eine Synthese des Argons zu versuchen, die eventuell im Sinne der nachstehenden Gleichung sich bewerkstelligen lieſse.

$$\overset{N}{\underset{N}{\|}} > \boxed{O + H_2} = N.N = \boxed{H_2 + O} < \overset{N}{\underset{N}{\|}}$$ *Tr.*

William Ramsay. Helium[3]. — Verfasser giebt in einer sehr umfangreichen Abhandlung eine Monographie des genannten Elementes, indem er hierbei in einem Register alle hierzu benutzten Originalarbeiten anführt. Nach einer geschichtlichen Einleitung werden die verschiedenen Quellen besprochen, aus denen das Helium sich gewinnen läſst. In einer Liste sind die Mineralien und Gesteine angeführt, die von Collie und Travers auf Helium geprüft wurden. Eine zweite Liste enthält die von Lockyer auf Helium untersuchten Mineralien. Bemerkenswert ist hierbei, daſs diejenigen Mineralien, welche Helium liefern, Uran, Yttrium oder

---

[1]) Chemikerzeit. 22, 20. — [2]) Daselbst 21, 876. — [3]) Ann. chim. phys. [7] 13. 433—480.

Thorium, bezw. ein Gemisch dieser drei enthalten. Nur ein Mineral, ein hydratisches Zirkonsilicat, $3(ZrO_2 . SiO_2)H_2O$, welches neben viel Argon Helium liefert, enthält kein Uran, es ist das einzige Mineral, das Argon in bemerkenswerter Menge giebt. Der Gehalt an Helium in den verschiedenen Mineralien ist ein sehr wechselnder. Es wird dann die Frage erörtert, ob das Helium in solchen Mineralien in Form einer Verbindung oder einfach im Zustande einer Lösung enthalten sei. Weitere Abschnitte der Abhandlung befassen sich mit der Bereitung und den Eigenschaften des Heliums, der Ausdehnung des Heliums, den Versuchen, dasselbe zu verflüssigen, der Brechung, der Viscosität, der Diffusionsgeschwindigkeit, der Löslichkeit des Heliums. Es wird dann der Einfluſs der elektrischen Entladung auf das Helium und das Spectrum des Elementes besprochen. Versuche, das Helium mit anderen Stoffen zu verbinden, sind dann aufgeführt und den Schluſs bilden die allgemeinen Beziehungen von Argon und Helium, insbesondere Bemerkungen über die Stellung dieser Elemente im periodischen System. Nimmt man 4 als das Atomgewicht des Heliums und 40 als dasjenige des Argons an, so dürfte wohl noch ein bisher unbekanntes Element zwischen diese beiden Elemente einzureihen sein. *Tr.*

W. Ramsay und M. W. Travers. Die Homogenität des Heliums [1]). — Im Anschluſs an frühere Versuche und bezugnehmend auf die Mittheilung von Hagenbach [2]), der nachwies, daſs durch Diffusion Helium in zwei Antheile von verschiedener Dichte getrennt werden kann, haben Verfasser mit einem besonders construirten Apparate ähnliche Versuche, jedoch in gröſserem Maſsstabe, ausgeführt. Zunächst wurde mit diesem Apparate, um die Wirksamkeit desselben zu erproben, eine fractionirte Diffusion der Luft, sowie eine fractionirte Diffusion des Stickstoffs ausgeführt. Die fractionirte Diffusion von Helium ergab nun folgendes Resultat: Ein unbekanntes Gas scheint in dem Helium nicht enthalten zu sein, auch war es nicht möglich, dasselbe durch Diffusion in zwei Arten Gas zu zerlegen. Wohl aber geben die Mineralien, aus denen man beim Erhitzen Helium erhält, gleichzeitig auch kleine Mengen von Argon. Hierdurch ist eine Erklärung für die Dichteunterschiede, die an verschiedenen Proben von Helium festgestellt wurden, gegeben. Beim Malakon war die Menge des Argons beim Erhitzen des Minerals zwar gering, doch nach dem Spectrum zu

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 26, 135—144; Chem. News 77, 61—64; Lond. R. Soc. Proc. 62, 316—324. — [2]) Wied. Ann. 60, 124.

urteilen, viel gröfser als die des Heliums. Bei diesen Diffusionsversuchen liefs sich allerdings das Helium in zwei Antheile trennen, einen leichteren, dessen Dichte sich schliefslich nicht mehr veränderte, und in einen schweren Antheil, der zu keiner constanten Dichte führte und sich als argonhaltig erwies. Die constante Dichte des leichteren Antheils betrug 1,98, sein Brechungsvermögen ist 0,1238. Die Zahl 1,98 kann als wahre Dichte des Heliums angenommen werden. Verfasser meinen, dafs durch ihre Versuche die Anwesenheit zweier Gase von nahezu gleicher Dichte im Helium nicht widerlegt sei, man könne ja annehmen, dafs Helium ein Paar Elemente, ähnlich wie Nickel und Kobalt, enthalte. Auch von Runge und Paschen sei neuerdings die Vermuthung, dafs Helium ein Gemenge sei, zurückgenommen worden, sie sehen das Helium als ein Element von demselben Grade der Zusammengesetztheit wie Sauerstoff an, dessen Spectrum sich gleichfalls in zwei Serien, von denen jede aus drei Gruppen besteht, zerlegen lasse. *Tr.*

Julius Thomsen. Ueber Abtrennung von Helium aus einer natürlichen Verbindung unter starker Licht- und Wärmeentwickelung [1]). — Eine glänzende Licht- und Wärmeerscheinung, welche Verfasser beim Einstreuen von Yttrocerit (einem Minerale, das neben Fluorcalcium ein Paar Procent Fluorverbindungen der Cerium- und Yttriumgruppe enthält) in eine schwach glühende Platinschale vor ca. 20 Jahren beobachtet hat, veranlafste ihn, dieses Mineral auf seinen Heliumgehalt zu untersuchen. Als das Mineral zu diesem Zwecke im luftleeren Raum schwach geglüht wurde, resultirte ein Gas, das neben beträchtlichen Mengen von einer Kohlenstoffverbindung Helium erkennen liefs. Bei späteren Versuchen wurde das fein gepulverte Mineral mit CuO erhitzt und die gebildete CO_2 bezw. das Wasser durch KOH und Phosphorpentoxyd beseitigt. Das Volumen des entbundenen Gases betrug 5 ccm aus 10 g des Minerals, wovon noch ein grofser Theil CO_2 war. Das von CO_2 und H_2O befreite Gas zeigte an der negativen Elektrode ein starkes, fast reines Heliumspectrum, mit nur wenig Wasserstoff gemischt. Auch natürlich krystallisirte Varietäten von Flufsspath zeigten ein ähnliches Lichtphänomen, bei mehreren solcher Proben konnte auch, wenn man analog wie oben verfuhr, eine recht beträchtliche Gasentwickelung beobachtet werden, jedoch war Helium unter diesen Gasen nicht nachzuweisen. Vielleicht könnte die Anwesenheit des Heliums von den seltenen Erden bedingt sein. *Tr.*

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 25, 112—114.

H. Moissan und H. Deslandres. Spectralanalytische Untersuchungen der atmosphärischen Luft [1]). — Gelegentlich der Untersuchung des Gases, welches durch Erhitzen von Cerit im Vacuum erhalten wurde, wurde mit Sorgfalt auf spectralanalytischem Wege der Rückstand untersucht, den das Gas nach der Einwirkung des elektrischen Funkens in Gegenwart von Sauerstoff und nachheriger Beseitigung des rückständigen Sauerstoffs mittelst Pyrogallol ergiebt. Dieser Gasrückstand (1 bis 2 ccm) zeigte im blauen und violetten Spectrum charakteristische Bänder des Stickstoffs relativ stark; Linien des Heliums, einige des Argons und vor allem Linien, die bisher noch in keinem bekannten Gase nachgewiesen waren und deren Wellenlängen die folgenden sind: 415,17, 414,37, 411,00, 410,80 und 410,05. Verfasser sind zweifelhaft, ob diese Linien vom Stickstoff herrühren und vielleicht solche sind, die von diesem Gase noch nicht erkannt sind und speciell bei niederem Drucke auftreten oder ob etwa diese Streifen für ein neues Gas sprechen, das in der Atmosphäre enthalten ist und in seinen chemischen Eigenschaften dem Stickstoff verwandt ist. H. Moissan bemerkt hierzu, dafs die erwähnten Untersuchungen, welche 1896 unternommen waren, durch besondere Umstände seiner Zeit unterbrochen wurden und meint, bezugnehmend auf die Entdeckungen von Ramsay und Travers, dafs das neue Gas mit dem Krypton nicht identisch ist. (Mittheilungen aus einem am 11. Mai 1896 deponirten Schreiben.) *Tr.*

W. Ramsay und M. W. Travers. Ueber die Begleiter des Argons [2]). — Der Inhalt dieser Arbeit ist im Wesentlichen identisch mit demjenigen, der unter dem Titel „Neue Gase der atmosphärischen Luft“ von genannten Autoren an anderer Stelle [3]) niedergelegt ist. Argon wurde verflüssigt, indem es mit flüssiger Luft, die unter vermindertem Drucke siedete, gekühlt wurde. Mit Hülfe eines Zweiwegehahns wurde das Argon in einen kleinen, von flüssiger Luft umgebenen Kolben geleitet, nachdem es durch Reinigungsmittel gegangen war. Der Zweiwegehahn stand einerseits mit einem Quecksilbergasometer, andererseits mit einer Töplerpumpe in Verbindung, durch welche jeder Theil des Apparates evacuirt wurde. Argon schied sich als Flüssigkeit ab, während gleichzeitig an den Rohrwänden sowie unterhalb der Flüssigkeit ein fester Körper abgeschieden wurde. Nachdem 13 bis 14 Liter Argon verflüssigt

[1]) Compt. rend. 126, 1689—1691. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 26, 564—567; Chem. News 78, 1—2; Lond. R. Soc. Proc. 63, 437—440. — [3]) Compt. rend. 126, 1762—1768; vgl. diesen JB., S. 16.

waren, wurden zwei Fractionen von je 50 bis 60 ccm herausgenommen. Diese Antheile mufsten ein leichteres Gas enthalten. Alsdann wurde der Druck der siedenden Luft erhöht und das Argon in ein besonderes Gasometer abdestillirt. Der weifse, feste Körper, der schliefslich zurückblieb, vergast sehr langsam, er wurde schliefslich in zwei Proben von je 70 bis 80 ccm getrennt. In der ersten Fraction des Gases wurde ein neues Gas mit der Linie D_5 5849,6 erkannt. Es wird der Name *Neon* vorgeschlagen, Symbol Ne. Die Dichte ergab 14,67. Im Gegensatz zu Helium, Argon und Krypton wird das Gas von den rothglühenden Aluminiumelektroden sehr leicht aufgenommen. In dem Gase, das aus dem weifsen Körper nach dem Wegkochen des Argons resultirte, wurden von Baly folgende Linien bestimmt: 5632,5, 5583,0, 5537,0, 5163,0, 5126,5, 4733,5, 4711,5, 4604,4, 4314,0, 4213,5, 3878. Die Dichte ergab 19,87. Das Gas erwies sich als einatomig und wird dafür der Name *Metargon* vorgeschlagen. *Tr.*

William Ramsay und Morris Travers. Ueber die Extraction der Begleiter von Argon und über Neon [1]). — Verfasser haben Argon verflüssigt und beim Abdestilliren der ersten Fraction ein Gas von der Dichte 17 (O = 16) erhalten. Dieses Gas wurde wieder verflüssigt und in sechs Fractionen abdestillirt. Die Dichte der leichtesten Fraction ergab 13,4, beim nochmaligen Fractioniren reducirte sich die Dichte auf 10,8. Dieses Gas enthielt noch wenig Stickstoff, nach Beseitigung desselben betrug die Dichte 9,76. Dieses Gas ist bei 10 mm Druck bei der Temperatur der flüssigen Luft nicht mehr zu verdichten, als jedoch dasselbe von einem Druck von 2 Atm. auf $^1/_4$ Atm. abgespannt wurde, war im Innern des Kolbens ein leichter Nebel bemerkbar. Dieser Nebel bestand aus festem Stickstoff und Argon. Das Gas besteht in der Hauptsache aus *Neon*, mit der Dichte 9,6; das Verhältnifs der specifischen Wärme bei constantem Druck und constantem Volumen ergab die Zahl 1,655, woraus hervorgeht, dafs das Gas einatomig ist. Das Brechungsvermögen ist 0,3071, vermuthlich jedoch noch etwas kleiner, da das Gas noch etwas Argon enthielt. Sein Spectrum ist durch glänzende Linien im Roth, Orange und Gelb charakterisirt, im Blau und Violett sind nur wenige Linien, im Grün zwei Linien, deren Wellenlängen annähernd 5030 und 5400 sind. Die letzten Fractionen des verflüssigten Argons zeigen die Anwesenheit dreier neuer Gase, nämlich von *Krypton*, *Metargon* und von einem schwereren Gase, das bisher noch nicht beschrieben ist und für welches der Name „*Xenon*“ vor-

[1]) Chem. News 78, 154—155.

geschlagen wird. Letzteres Gas ist sehr leicht zu trennen, da es einen viel höheren Siedepunkt besitzt und hinterbleibt, nachdem die anderen Gase verdampft sind. Dieses von Argon, Krypton und Metargon freie Gas zeigt ein dem Argon analoges Spectrum, unterscheidet sich jedoch von diesem durch die Lage der Linien. Bei der gewöhnlichen Entladung zeigt das Spectrum des Gases drei Linien im Roth und fünf glänzende Linien im Blau, beim Durchschlagen des Funkens verschwinden diese Linien, es treten im Grün vier glänzende Linien dafür auf. Xenon scheint nur in sehr geringer Menge vorhanden zu sein. Neon scheint in der Luft in einem Verhältnifs von 1:40000 enthalten zu sein. Bei der Dichte 9,6 und dem Atomgewicht 19,2 würde Neon im periodischen System zwischen Fluor und Natrium zu stehen kommen. *Tr.*

W. Ramsay und M. W. Travers. Ueber einen neuen Bestandtheil der atmosphärischen Luft [1]. — Aus 750 ccm flüssiger Luft, die Verfasser von W. Hampson erhielten und die sie bis auf ca. 10 ccm hatten verdampfen lassen, gewannen sie, nachdem der Sauerstoff und Stickstoff in bekannter Weise entfernt waren, 26,2 ccm Gasrest, der schwach das Spectrum des Argons und daneben das Spectrum eines scheinbar neuen Stoffes ergab. Dieses Spectrum ist noch nicht vollständig aus dem Spectrum des Argons herausgelöst worden, doch weist es zwei sehr glänzende charakteristische Linien auf, von denen die eine nahezu mit D_3 zusammenfällt. Von C. Baly ausgeführte Messungen ergaben folgende Linien: D_1 5895,0, D_2 5889,0, D_3 5875,9 und D_4 5867,7. Ferner wurde eine grüne Linie mit der Wellenlänge 5568,8 beobachtet, die an Helligkeit der grünen Heliumlinie gleichkommt, sowie eine schwächere grüne Linie mit der Wellenlänge 5560,6. Die Dichte des Gases ergab sich zu 22,47, wenn $O = 16$. Aus der Bestimmung der Länge der Schallwellen in diesem Gase geht hervor, dafs dieses neue Gas, für welches Verfasser den Namen *Krypton* (verborgen) vorschlagen, wie Argon und Helium einatomig ist. Als Symbol wird (Kr) in Vorschlag gebracht, für den Fall, dafs es sich wirklich um einen neuen Bestandtheil der atmosphärischen Luft handelt. Krypton würde dann eventuell mit der Dichte 40 und dem Atomgewicht 80 der Heliumreihe zugehören. *Tr.*

W. Sedgwick. Vorhersagung von Neon [2]. — Verfasser weist darauf hin, dafs er bereits im Jahre 1898 Gründe gehabt hätte,

[1] Chem. News 77, 270—287; Zeitschr. physik. Chem. 26, 362—364; Compt. rend. 126, 1610—1613; Lond. R. Soc. Proc. 63, 405—408. — [2] Chem. News 78, 293.

die ihn zur Annahme eines nichtwerthigen (non valent) Elementes von dem Atomgewichte des Neons veranlafst hätten. Die Metalloïdreihe F.O.N.C zeigte die Existenz eines solchen Elementes von dem Atomgewicht 20 an. Ebenso wahrscheinlich wird die Annahme eines solchen nichtwerthigen Elementes durch die Metallreihe Na.Mg.Al gemacht. Für solche nichtwerthige Elemente nimmt Verfasser vollkommene Kugelform an und für werthige Atome eine Kugel mit platten Stellen, deren Anzahl der Werthigkeit entspricht. Einwerthige Elemente haben eine, zweiwerthige zwei solche platte Stellen u. s. w. Bei den Metalloïden entstehen solche platte Stellen durch Abschneiden, bei den Metallatomen durch Anbau. Es kann also ein nichtwerthiges Element beide Reihen geben. *Tr.*

Phosphor.

F. P. Venable und A. W. Belden. Notiz über flüssigen Phosphor[1]). — Im Jahre 1875 haben Hourton und Thompson[2]) die Bildung einer besonderen Modification des Phosphors erkannt, die sich bilden soll, wenn man gewöhnlichen Phosphor mit einer starken Lösung von Potasche kocht. Giefst man die alkalische Flüssigkeit ab und wäscht mit Wasser nach, so bleibt der flüssige Phosphor zurück, der einige Monate flüssig bleibt und erst bei + 3,3° fest wird. Er soll im Dunkeln nicht leuchten und in der Luft sich nicht oxydiren. Verfasser haben nun diese Angaben, die sich in Dammer's Handbuch der anorganischen Chemie vorfinden, controlirt, gelangten jedoch nicht zu dem oben beschriebenen Präparate. *Tr.*

H. Ekroos. Ueber das Phosphoröl[3]). — Das Oleum phosphoratum enthält einen Theil des aufgelösten Phosphors in elementarer Form, einen anderen in Verbindungsform, welche durch oxydirende Agentien gar nicht oder nur wenig oxydirt wird und mit Wasserdämpfen nicht flüchtig ist. Die Menge des gebundenen Phosphors wächst mit der Dauer der Aufbewahrung. Möglicher Weise ist der gebundene Phosphor mit Fettsäuren in Verbindung getreten. Es ist nach Ansicht des Verfassers unzulässig, Oleum phosphoratum in den Officinen vorräthig zu halten. *Tr.*

M. Centnerszwer. Ueber den katalytischen Einflufs verschiedener Gase und Dämpfe auf die Oxydation des Phosphors[4]). — Verfasser hat den katalytischen Einflufs verschiedener Gase

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 20, 303—304. — [2]) Arch. Pharm. [3] 6, 49. — [3]) Daselbst 236, 627—635. — [4]) Zeitschr. physik. Chem. 26, 1—46.

auf den Leuchtpunkt des Phosphors untersucht. Es wurde der *Leuchtdruck*, d. h. derjenige Druck ermittelt, bei welchem das Leuchten eintritt. In reinem Sauerstoff blieb der Leuchtdruck des Phosphors immer derselbe, er betrug 585 mm, der Partialdruck des Sauerstoffs also 567 mm (bei 20°). Es wurde nun an Gemischen von Sauerstoff mit Dämpfen verschiedener Flüssigkeiten der Leuchtpunkt ermittelt. Als beigemengte Substanzen kamen folgende in Betracht. Aethylen, Benzol, Toluol, m-, o-, p-Xylol, Aethylbenzol, Phenol, Chlorbenzol, Mesitylen, Jodbenzol, Methylbenzoat, Schwefelkohlenstoff, Aethyläther, Chloroform, Aethylenbromid, Aethylacetat, Aethylbromid, Aethyljodid, Methyljodid, Pentan, Aethylidenchlorid, Hexan, Octan, Dekan, Allyljodid, Amylchlorid, Methylacetat, Aethylformiat und Stickstoff. Wird nun der Gehalt des Katalysators, in Volumprocenten ausgedrückt, in einem Coordinatensystem als Abscisse und der jeweilige Partialdruck des Sauerstoffs (aus dem Leuchtdruck des Gemisches berechnet) als Ordinate eingetragen, so ergiebt sich bei den schwachen Katalysatoren, d. h. solchen, deren Curven annähernd horizontal verlaufen (Chloroform, Aethylbromid), die Formel $px = p_0 - Ax$, wo px den Partialdruck des Sauerstoffs bei Anwesenheit von x Proc. Katalysator und p_0 den Leuchtdruck in einem Sauerstoff bedeutet, während (A) eine für jeden Stoff charakteristische Constante bedeutet, deren Gröfse die Wirksamkeit des Katalysators anzeigt. Bei starken Katalysatoren mit steil verlaufenden Curven ist noch ein Correctionsglied zuzufügen, so dafs die allgemeine Formel dann $px = p_0 - Ax + Bx^2$ ist. px, p_0 und x haben dann dieselbe Bedeutung wie oben, (A) ist die Leuchtdruckerniedrigung für je 1 Proc. des zugesetzten Katalysators bei sehr geringen Mengen desselben, während (B) das Mafs der Curvenkrümmung ist. Letztere ist meist klein und positiv, da sich die Curven concav nach oben biegen. Bei schwachen Katalysatoren ist $B = 0$. In einer Tabelle finden sich schliefslich die für verschiedene Stoffe erhaltenen Constanten zusammengestellt. Die Constante (A) nimmt in den homologen Reihen mit wachsender Kohlenstoffzahl zu. Isomere Körper wirken ziemlich gleich, Doppelbindung erhöht den Werth der Constanten. Bei Substituten, die Chlor oder Brom enthalten, beobachtet man nur einen geringen Einflufs auf die Constante, während Jod die katalytische Wirksamkeit in hohem Mafse erhöht. Bei Benzol ist (A) = 65,5, bei Jodbenzol hingegen 1090. Die Jodide sind die stärksten Katalysatoren von allen untersuchten Producten. Es reichen z. B. 0,2 Proc. Allyljodid hin, um die Leuchtfähigkeit des Phosphors

im Sauerstoff aufzuheben. Die Wirkung der Ester ist schwach. Allen anderen untersuchten Körpern entgegen verhält sich Ozon. Durch Beimengung des Ozons zum Sauerstoff wird der Leuchtdruck erhöht. *Tr.*

C. Montemartini. Ueber eine Reaction zwischen Phosphor und Salpetersäure [1]). — Verfasser hat eine Beobachtung, die schon von Maumené sowohl als auch von Personne gemacht worden ist, dafs nämlich bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Phosphor auch Ammoniak gebildet werde, experimentell geprüft, indem er bei 13 bis 14° Salpetersäure von 68 Proc., 28,3 Proc., 17,3 Proc. und 2,40 Proc. auf Phosphor reagiren liefs. Bei 17,3 und 28,3 Procentgehalt, d. h. also bei mittlerer Concentration, ergab sich die gröfste Ammoniakmenge, ungefähr 0,08 für 1 g Phosphor. Bei den letztgenannten Concentrationen ist jedoch eine lange Zeit nöthig, um den Phosphor vollständig zu lösen. *Tr.*

L. Jolly. Untersuchungen über organischen Phosphor [2]). — Um den organisch gebundenen Phosphor in animalischen Geweben und in vegetabilischen Albuminoiden zu ermitteln, äschert man nach dem Trocknen nach und nach ein, ohne den Kohlenstoff völlig zu zerstören, zieht den gepulverten Rückstand mit heifser verdünnter Salzsäure aus, fällt die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniakmagnesia, löst nach dem Abfiltriren diesen Niederschlag wieder auf und bestimmt die Phosphorsäure mittelst Uranlösung. In einer anderen Probe oxydirt man in der Wärme mit einem grofsen Ueberschufs von Salpetersäure bis zur völligen Entfärbung der Masse, fügt gegen Ende einige Gramme reinen Salpeter hinzu, calcinirt die eingetrocknete Masse und behandelt sie wie oben erwähnt. Die Differenz der in beiden Fällen gefundenen Phosphorsäure ergiebt den organisch gebundenen Phosphor. Da Mineralphosphate bei Anwesenheit von Kohlenstoff beim Calciniren einen Theil ihrer Phosphorsäure verlieren, ist es nöthig, die Substanzen bei Anwesenheit von etwas Aetzkali zu calciniren. Im Hirn und Muskelfleisch des Hammels konnte unter Berücksichtigung der letztgenannten Vorsichtsmafsregel organischer Phosphor nicht festgestellt werden. *Tr.*

C. Hugot. Einwirkung von Natriumammonium im Ueberschufs auf rothen Phosphor [3]). — Die Resultate der Einwirkung von überschüssigem Phosphor auf Natriumammonium sind schon früher [4]) beschrieben worden. Mit dem Studium einer Verbindung,

---

[1]) Gazz. chim. ital. **28**, I, 397—402. — [2]) Compt. rend. **126**, 531—533. — [3]) Daselbst, S. 1719—1722. — [4]) JB. f. 1895, S. 727.

die nun durch Einwirkung von überschüssigem Natriumammonium entsteht, befafst sich die vorliegende Arbeit. Neben Natriumamid bildet sich bei dieser Umsetzung ein *gelber Körper* von der Formel $P_2H_3Na_3$, gemäfs der nachstehenden Gleichung: $6\,NH_3Na + 2\,P = P_2H_3Na_3 + 3\,NH_2Na + 3\,NH_3$. Mit Säuren und Wasser zersetzt sich der gelbe Körper im Sinne der beiden Gleichungen:

$$P_2H_3Na_3 + 3\,HCl = 3\,NaCl + 2\,PH_3,$$
$$P_2H_3Na_3 + 3\,H_2O = 3\,NaOH + 2\,PH_3.$$

Erhitzt man den gelben Körper $P_2H_3Na_3$ im Vacuum, so verliert er erst etwas NH_3, das er zurückhielt, und gegen 100° entweicht PH_3 und wenig H, gegen 150 bis 200° vermindert sich die Menge von PH_3 und von 200 bis 300° besteht das aufgefangene Gas nur noch aus Wasserstoff. *Tr.*

A. Granger. Beitrag zum Studium der Metallphosphide[1]). — Es wird eine zusammenhängende Darstellung der Untersuchungen über *Chrom-*, *Mangan-*, *Eisen-*, *Nickel-*, *Kobalt-*, *Kupfer-*, *Quecksilber-*, *Silber-*, *Zinn-*, *Gold-* und *Platinphosphide* gegeben, über welche im einzelnen früher berichtet worden ist[2]). *Bdl.*

Louis Dill. Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Phosphormetall. [D. R.-P. Nr. 99128[3]).] — In ein Bad, welches Phosphorsäure bezw. concentrirte Lösungen saurer phosphorsaurer Salze enthält, wird eine Kohleelektrode, sowie eine kleinere aus dem zu legirenden Metall bestehende Elektrode eingehängt. Beim Durchgang des elektrischen Stromes scheidet sich Phosphor ab und verbindet sich mit der sich erhitzenden Metallelektrode zu einer Phosphorlegirung, die abschmilzt. *Op.*

Léon Franck. Quantitative Bestimmung des Phosphors in Phosphiden[4]). — Bei der Untersuchung von Aluminiumphosphorverbindungen, die an der Luft unbeständig sind und sich in Wasser, Säuren und Laugen unter Entwickelung von Phosphorwasserstoff lösen, wandte Verfasser zur Bestimmung des Phosphors nachfolgende Methode an, die sehr gute Resultate ergab. Diese Methode beruht auf der Oxydation des durch Zersetzung der Phosphorverbindungen gebildeten Phosphorwasserstoffs durch Brom und Bestimmung der hierbei entstehenden Phosphorsäure. In einem Entwicklungskolben wird in einer Kohlensäureatmosphäre die Substanz mit verdünnter Schwefelsäure (1 + 2) zersetzt und

---

[1]) Ann. chim. phys. [7] 14, 5—90. — [2]) JB. f. 1896, S. 585; f. 1897, S. 703, 844, 879, 982, 1012, 1017. — [3]) Patentbl. 19, 819. — [4]) Zeitschr. anal. Chem. 37, 173—176.

der sich entwickelnde Phosphorwasserstoff in drei Vorlagen, die mit einer gesättigten Lösung von Brom in Salzsäure beschickt sind, oxydirt. Hört die Entwickelung im Kolben auf, so erhitzt man eine halbe Stunde lang zum Sieden und leitet schliefslich noch eine halbe Stunde CO_2 durch den Apparat. Der Inhalt der Absorptionsgefäfse wird alsdann zur Trockne verdampft, mit verdünnter Salpetersäure aufgenommen und in dieser Lösung die Phosphorsäure nach der Molybdän-Magnesiamethode ermittelt. *Tr.*

H. N. Stokes. Ueber die Metaphosphimsäuren [1]. — Es giebt eine Reihe von Körpern von der allgemeinen Formel $(PNCl_2)_n$, die mit Liebig's Phosphorchloronitrid anfängt und sich unbegrenzt aufwärts erstreckt. Jeder dieser Körper giebt bei der Verseifung eine Säure mit derselben Anzahl von Phosphor- und Stickstoffatomen. Die ersten vier dieser Säuren existiren in zwei Formen: die Lactamform $(PNO_2H_2)_n$ (Metaphosphimsäuren), in welcher (n) entweder 3, 4, 5 oder 6 ist und die nur in neutraler und saurer Lösung sich bildet, und die Form der offenen Kette $(PNO_2H_2)_n + H_2O$, welche unter dem Einflufs von Alkalien entsteht. Die von dem fünften Chlorid, $P_7N_7Cl_{14}$, abgeleitete Säure und vermuthlich auch Säuren der höheren Glieder behalten unter allen Umständen die offene Form bei und geben keine Lactame. Durch stereochemische Erwägungen, analog denjenigen, welche v. Baeyer über die Methylenkohlenwasserstoffe und Joh. Wislicenus über die Lactone veröffentlicht hat, lassen sich die Eigenschaften dieser Säuren in Bezug auf Stabilität, die Fähigkeit, Lactame zu bilden und die Beschaffenheit der Zersetzungsproducte erklären. Die oben erwähnte Verseifung der Chloride wird dadurch erreicht, dafs man die Lösung derselben in alkoholfreiem Aether (4 Thle. Chlorid und 20 Thle. Aether) mit einer reinen Natronlauge (5:20) etwa 50 Stunden schüttelt und nach vollendeter Umsetzung die alkalische Flüssigkeit mit Alkohol behandelt. Das anfangs syrupös gefällte Natriumsalz löst man in Wasser und fällt es mit Alkohol wieder aus. Beigemengtes Chlornatrium beseitigt man durch Waschen mit 60 proc. Alkohol, behandelt dann das Salz mit absolutem Alkohol und trocknet schliefslich im Vacuum über Schwefelsäure. *Pentametaphosphimsäure*, $P_5N_5O_{10}H_{10} = POOH(NHPOOH.NH.POOH)_2NH$, ist das Lactam der Amidotetraimidopentaphosphorsäure,

$$POOH<^{NH.POOH.NH.POOH(OH)(NH_2)}_{NH.POOH.NHPO(OH)_2}.$$

[1] Zeitschr. anorg. Chem. 19, 36—58; Amer. Chem. J. 20, 140—160.

Sie existirt in der Lactamform in dem fünfatomigen Silbersalze und vermuthlich in der Lösung der sauren und normalen Salze. Die freie Säure gewinnt man, wenn das Silbersalz unter Wasser mit H_2S behandelt wird. Die Natriumsalze sind amorph. Das Pentanatriumsalz, $P_5N_5O_{10}H_5Na_5 + 2H_2O$, und Tetranatriumsalz, $P_5N_5O_{10}H_5Na_4H + 2H_2O$, behalten bei 100° ihr Wasser. Das Baryumsalz ist in Wasser und Essigsäure unlöslich, Magnesiumsalze wurden zwei erhalten, $P_5N_5O_{10}H_5Mg_2H + 5H_2O$ und $(P_5N_5O_{10}H_9)_2Mg$. Die Silbersalze sind amorph und entspricht ihre Zusammensetzung nur dann einer bestimmten Formel, wenn sie unter besonderen Bedingungen gebildet werden. Aus einem Salz mit vier Natriumatomen kann man fast genau das normale Salz $P_5N_5O_{10}H_5Ag_5$ erhalten. Bis zu fünf Silberatomen sind die Niederschläge weifs, mit mehr Silber werden sie gelb. Salze mit höherem Silbergehalt erhält man aus der ammoniakalischen Lösung der Pentametaphosphimsäure mit Silbernitrat. Die Pentametaphosphimsäure ist bedeutend stabiler in saurer Lösung als Trimetaphosphimsäure. Bei der Einwirkung von heifser Essigsäure auf das Natriumpentametaphosphimat entstehen viele Producte, von denen die Tetrametaphosphimsäure, Triimidotetraphosphorsäure, $P_4N_3O_{10}H_9$, die Diimidotriphosphorsäure, $P_3N_2O_4H_7$, und Orthophosphorsäure identificirt wurden. *Hexametaphosphimsäure*, $P_6N_6O_{12}H_{12}$, das Lactam der Amidopentimidohexaphosphorsäure, wird in der oben angedeuteten Weise aus dem Hexaphosphonitrilchlorid durch Verseifung erhalten. Die freie Säure, aus dem Silbersalz und H_2S bereitet, kann in fester Form nicht rein erhalten werden. Dargestellt und untersucht sind folgende Salze: $P_6N_6O_{12}H_6Na_6 + 2H_2O$, ferner das Magnesiumsalz sowie das Silbersalz $P_6N_6O_{12}H_6Ag_6$. Das Natriumsalz, mit Essigsäure erhitzt, giebt Tetrametaphosphimsäure, $P_6N_6O_{12}H_{12} + 4H_2O = P_4N_4O_8H_8 + 2NH_4H_2PO_4$. *Amidoheximidoheptaphosphorsäure*, $P_7N_7O_{15}H_{16}$. Man verseift Heptaphosphonitrilchlorid mit Natronlauge, erhält aber hierbei kein Lactam. Das Silbersalz, $P_7N_7O_{15}H_9Ag_7$, hat die Zusammensetzung eines Salzes der offenkettigen Säure. *Amide der Metaphosphimsäuren.* Läfst man auf eine ätherische Lösung von $P_3N_3Cl_6$ trockenes NH_3-Gas einwirken, so sind die ersten Producte Chlorammon und das Chloramid $P_3N_3Cl_4(NH_2)_2$. Eine ätherische Lösung von letzterem Producte liefert beim Schütteln mit Natronlauge das Natriumsalz des Diamids von Trimetaphosphimsäure. Dieses Amid, sowie die analogen höheren Amide aus $P_4N_4Cl_8$ und $P_5N_5Cl_{10}$ bereitet, geben Amidsilbersalze von unbestimmter Zusammensetzung. *Tr.*

A. D. Jowett. Die Charaktere und Untersuchungsmethoden der officinellen Hypophosphite [1]). — Da die verschiedenen Methoden, die bisher zur Bestimmung der unterphosphorigen Säure in den Handelssalzen dienten, ungenügend waren, so hat Verfasser sich mit der Aufstellung einer genauen Methode befafst. Gleichzeitig werden in dieser Arbeit die Eigenschaften der verschiedenen zu dieser Untersuchung benutzten Hypophosphite beschrieben. Berücksichtigt sind das Natrium-, Kalium-, Calcium- und Eisenhypophosphit. Bei der vom Verfasser benutzten Methode wird besonders Werth darauf gelegt, die Unreinigkeiten der genannten Salze zu beseitigen. Zu diesem Zwecke wird Bleiacetat verwendet, welches Phosphite und andere Unreinheiten als in Wasser unlösliche Körper beseitigt. Der Bleiüberschufs wird dann mit H_2S entfernt, das Filtrat, welches nunmehr das Hypophosphit enthält, völlig zu Phosphat oxydirt und die Phosphorsäure entweder volumetrisch oder gravimetrisch ermittelt. An reinem Material und an Mischungen hat Verfasser seine Methode geprüft. Im Laufe seiner Untersuchung hat Verfasser auch einige reine Hypophosphitsalze dargestellt und ihre Eigenschaften angegeben. Zum Schlufs ist eine vollständige Prüfung der hauptsächlichsten Hypophosphitsalze von britischen und amerikanischen Handlungen angeführt. *Tr.*

S. M. Tanatar. Zur Kenntnifs der Metaphosphorsäuren [2]). — Das trimetaphosphorsaure Natrium wurde nach Fleitmann und Tammann durch Erhitzung des Natriumammoniumphosphates bis zur neutralen Reaction und langsames Erkaltenlassen bereitet. Die Lösung des trimetaphosphorsauren Natriums wurde bei 60 bis 70° eingedampft und so lange umkrystallisirt, bis beim Silbernitratzusatz keine Trübung mehr eintrat. Das bei 100° getrocknete Salz verliert beim Schmelzen 1,7 Proc. Wasser. Dieses geschmolzene Salz giebt bei Zusatz von $AgNO_3$ einen amorphen, weifsen Niederschlag. Die Lösungswärme von 1 Mol. wasserfreien Salzes ist = — 0,547 Cal. Die Reaction zwischen halbnormalen Lösungen $NaPO_3 + HCl$ bei Zimmertemperatur hat den Wärmeeffect = 0. Ebenso wenig wird das Salz auch von halbnormaler Schwefelsäure bei Zimmertemperatur zersetzt. Deswegen benutzte Verfasser das Silbersalz $AgPO_3 + \frac{1}{3}H_2O$, dessen Lösungswärme in Wasser für 1 Mol. des Salzes = — 1,683 Cal. gefunden wurde. Die Zersetzung dieses Salzes mit Salzsäure ergab die Reactionswärme = 13,893 Cal. Daraus berechnet sich die Neutralisations-

[1]) Pharm. J. 61, 171—176. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. 30, 99—103.

wärme der Trimetaphosphorsäure mit Natron = 15,551 Cal. Die directe Bestimmung der Neutralisationswärme gelang nicht, da sich beim Stehen Pyrophosphorsäure bildete. Der aus dem Silbersalz durch Einwirkung von Jodäthyl erhaltene Ester destillirt nicht bis 150°, bei dieser Temperatur beginnt die Zersetzung. Dies ist ein Einwand gegen die Analogie der Trimetaphosphorsäure mit der Salpetersäure. — Der Aethylester aus dem wasserfreien dimetaphosphorsauren Silber ist eine dicke Flüssigkeit vom specif. Gew. 1,230, zersetzt sich bei der Destillation und ist in Benzol unlöslich. Das Natrium- und Silbersalz werden von Salpetersäure in der Kälte nicht zersetzt. *Tit.*

Henri Lasne. Ueber natürliche und technische Phosphate[1]). — Die natürlichen Phosphate werden in fünf Gruppen getheilt: 1. Krystallinische Phosphate, wohl definirte Fluorphosphate, in denen Fluor mehr oder weniger durch Chlor vertreten ist. Solche kommen selten vor und sind in wirthschaftlicher Beziehung ohne Bedeutung. 2. Sedimentäre Phosphate. Diese sind nach den Untersuchungen des Verfassers sowie nach den Analysen von Carnot als definirte Phosphate zu betrachten, es sind Fluorphosphate, die mit anderen Materialien gemengt vorkommen, aber nur ausnahmsweise Fluorcalcium enthalten. Vom Liasphosphat von Semur und dem Eocänphosphat von Tocqueville (Algier) werden dann vollständige Analysen angeführt. 3. Phosphate thierischen Ursprungs. Dieselben zeigen je nach dem Substrat grofse Verschiedenheiten, wesentlich im Fluorgehalt. 4. Fossile Knochen. Liegen solche Knochen auf an Fluorphosphaten reichem Gestein, so sind dieselben unter Beibehaltung der Form in Fluorphosphate theils vollständig, theils partiell umgewandelt. 5. Recente Knochen. Solche enthalten nur Spuren von Fluor. In Ochsenknochen fand Verfasser 0,034 Proc. Fluor, hingegen Carnot 0,22 Proc. Da bei Phosphaten mit einigermafsen bemerkbarem Fluorgehalt die Resultate nach dem Verfahren des Verfassers sowie nach demjenigen von Carnot übereinstimmen, so weist Verfasser die absprechende Kritik, die sein Verfahren von Goutal erfahren hat, entschieden zurück. *Tr.*

H. Joulie. Entphosphorungsschlacken[2]). — Der Vortrag befafst sich mit den aus der Zersetzung der Schlacken mittelst Ammoniumcitrat, Essigsäure und Ammoniumoxalat erhaltenen

[1]) Ann. Chim. anal. appl. 3, 6—9, 40—43; Ref. Chem. Centr. 69, I, 790—791; Zeitschr. angew. Chem. 1898, S. 250—253. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1898, S. 248—249.

Mengen löslicher Phosphorsäure. Ammoniumcitrat löst sowohl Eisenoxydul- wie Eisenoxydphosphat und läfst Tricalciumphosphat ziemlich intact. Bei der Einwirkung von Essigsäure geht Eisenoxydulphosphat nebst einer gewissen Menge Tricalciumphosphat in Lösung, Eisenoxydphosphat hingegen verhält sich indifferent. Da Ammoniumoxalat das Calciumsilicat nicht angreift, so mufs es den Phosphaten gegenüber sich ziemlich neutral verhalten. Bei den im Erdboden befindlichen Schlacken wird durch CO_2 und Humussäure zunächst Calciumsilicat zersetzt, dann zersetzen sich die freigelegten Phosphate. Ein kalkarmer und humusreicher Boden liefert daher die günstigsten Bedingungen für die Assimilation der Phosphorsäure. Verfälschungen von Schlacke mit fossilem Phosphat lassen sich mittelst Ammoniumcitrat, in dem letzteres unlöslich ist, erkennen. Bei der Bestimmung der Gesammtphosphorsäure verwirft Vortragender die Magnesiamethode und zieht die Uranmethode vor, er verwirft ferner die Wagnersche Methode und ist für die Verwendung einer alkalischen Ammoniumcitratlösung, da in Citronensäure lösliche Tricalciumphosphate den Schlacken als Fälschung zugesetzt werden können. Zur Erkennung von Verfälschungen schlägt Quantin das Bromoform vor. Wirkliche Schlacken setzen sich in diesem zu Boden, Phosphate schwimmen darauf. *Tr.*

F. Poquillon. Ueber die Analyse von Knochensuperphosphaten[1]). — Die Analysen der Knochenphosphate werden nach den officiellen Methoden ausgeführt. Man bestimmt die Gesammtphosphorsäure, die wasser- und die citratlösliche Phosphorsäure. Das einzige Kriterium, auf das man sich stützt, wenn man die Frage entscheiden will, ob ein Knochen- oder Mineralphosphat vorliegt, ist die Bestimmung des Stickstoffs. Da durch diese Bestimmung eine Verfälschung nicht ausgeschlossen wird, so hat Verfasser nach einem anderen Unterscheidungsmerkmal gesucht. Diese neue vom Verfasser vorgeschlagene Methode beruht in der Bestimmung der Fettsubstanz, welche in CS_2 oder Benzin löslich ist. Das Princip der Methode ist, dafs, wenn der schon entfettete Knochen mit Schwefelsäure behufs Ueberführung in Superphosphat behandelt wird, nochmals Fettstoffe in Freiheit gesetzt werden, die sich bei einer nochmaligen Behandlung mit Schwefelkohlenstoff entziehen lassen. Ein Versuch mit Knochen, die mit Wasser entfettet und mit Schwefelsäure behandelt wurden, ergab 9,68 Proc. Fettsubstanz der Gesammt-P_2O_5. Ein Verhält-

[1]) Monit. scientif. [4] 12, I, 408—409.

nifs von 10 bis 12 Fettsubstanz zu 100 Phosphorsäure ist charakteristisch für ein Knochensuperphosphat, das aus mit Wasser ausgezogenen Knochen stammt. Das Verhältnifs 6,5:100 ist charakteristisch für ein Superphosphat, das von mit Benzin entfetteten Knochen herrührt. Ein Verhältnifs gröfser als 12 würde ein nicht entfettetes Knochenphosphat anzeigen. Durch Vergleich des Stickstoffgehaltes und Fettgehaltes läfst sich leicht dann eine eventuelle Verfälschung erkennen. *Tr.*

Henri Lasne. Untersuchung über die Verfälschung von Knochenphosphat[1]). — In einer sehr umfangreichen Arbeit bespricht Verfasser die verschiedenen Verfälschungen, die dem Knochenphosphat zugesetzt werden können, die Art der mikroskopischen Untersuchung und die chemische Analyse und kommt schliefslich auf Grund seiner Prüfung zu folgenden Schlüssen. Wenn Gyps nicht als Beimengung vorliegt, so darf das Verhältnifs vom Kalk zur Phosphorsäure nur zwischen 1,3 und 1,35 sich bewegen. Ist das Verhältnifs unter 1,3, so kann gefälltes Phosphat beigemischt sein. Auf keinen Fall darf die Unreinheit folgende Grenzen überschreiten. Aluminium weniger als 0,1 Proc., Fluorcalcium unter 0,1 Proc., Chlorcalcium unter 0,05 Proc., unlöslicher geglühter Rückstand weniger als 0,3 Proc., Mangan soll nicht zugegen sein, ebenso soll Stickstoff im Rückstand abwesend sein. *Tr.*

Mario Zecchini. Ueber die Analyse von Superphosphaten[2]). — Verfasser vergleicht die Methoden von Petermann, Appiani und Martinotti und kommt hierbei zu folgenden Resultaten. Das Verfahren von Petermann läfst sich bei Mineral- und Knochenphosphaten zur Bestimmung von wasser- und citratlöslicher Phosphorsäure und zur Bestimmung von ein- und zweibasischen Phosphaten benutzen. Die von Petermann modificirte Methode sowie die officielle Methode von Appiani und diejenige von Martinotti sind gleichwerthig, wenn es sich um Mineralphosphate und Phosphate von Knochenasche handelt, doch wird bei den Knochenphosphaten auch etwas dreibasisches Phosphat gelöst, in Folge dessen ein höherer Phosphorsäuregehalt erhalten wird. *Tr.*

W. Hoffmeister. Ein neues Lösungsmittel zur Unterscheidung der Phosphorsäuren in verschiedenen Phosphaten[3]). — Die Citratlösung läfst sich nicht zur Beurtheilung irgend eines anderen

[1]) Staz. sperim. agrar. ital. 31, 270—313. — [2]) Daselbst, S. 165—178. — [3]) Landw. Vers.-Stat. 50, 363—369.

Düngestoffs verwenden, als zur Thomasschlacke, für welche das Verfahren von Wagner, nach seinen Düngungsversuchen berechnet, festgestellt und als conventionelle Methode angenommen ist. Da aber ein principieller Unterschied in der Löslichkeit der Thomasphosphorsäure von der anderer Phosphate existirt, so ist nach Ansicht des Verfassers doch immerhin ein Mittel denkbar, das verschieden auf die verschiedenen Verbindungen der Phosphorsäure einwirkt und glaubt Verfasser ein solches Mittel in der Humussäure gefunden zu haben, die im Lignin bis zu 50 Proc. enthalten sein kann. Um aber ein befriedigendes Ergebnifs zu erzielen, ist Humussäure in überwiegender Menge und Vertheilung der Thomasschlacke, die Verfasser bei seinen Versuchen mit einem Gehalt von 16,7 Proc. verwendete, nöthig. Bei seinem Verfahren bringt Verfasser in einen 2-Literkolben erst etwas Sand, um die Thomasschlacke bequem vertheilen zu können, dann werden 15 g Humussäure in verdünntem Ammoniak gelöst und mit 5 g Thomasschlacke und 1 Liter Wasser in den Kolben gebracht. Es wird dann gewaschene Kohlensäure zwölf Tage mindestens unter gelegentlichem Umschütteln und öfterem Zusatz von etwas Ammoniak eingeleitet. Man giefst dann die Flüssigkeit ab, wäscht nach, bringt auf ein bestimmtes Volumen, filtrirt vier Fünftel, dampft mit Salzsäure zur Trockne, nimmt den Rückstand mit Salzsäure auf, filtrirt und bestimmt im aliquoten Theile Phosphorsäure, Eisen, Kalk u. s. w. In der oben erwähnten Thomasschlacke erhielt Verfasser aus der Humussäurelösung 10,43 und 10,38 Proc., ein in gleicher Weise behandeltes Knochenmehl gab 1,01 Proc. Bessere Resultate wurden jedoch bei der Thomasschlacke erreicht, als dieselbe sorgfältig zerrieben war. Eine fein zerriebene Schlacke ergab nach Wagner 18,16 Proc., mit Humussäure behandelt 18,34 und 18,40 Proc. Durch die Humussäure in obiger Combination ist daher ein principielles Unterscheidungsmittel für die Phosphorsäuren in verschiedenen Verbindungen gegeben. *Tr.*

Th. Schloesing jr. Ueber die von den Wässern des Bodens gelöste Phosphorsäure [1]). — Das im Boden befindliche Wasser enthält eine geringe Menge von gelöster Phosphorsäure, deren Menge zwischen einigen Hundertsteln Milligrammen und 1 mg pro Liter schwankt, zuweilen auch bis 2 und 3 mg steigt. Für die Ernährung der Pflanzen ist diese geringe Menge scheinbar ohne Bedeutung. Nach Sachs ist erwiesen, dafs der Phosphorgehalt der

[1]) Compt. rend. 127, 236—239 u. 342.

Pflanzen aus den nicht gelösten Phosphaten des Bodens stammt, und dafs solche Phosphate durch saure Säfte der Wurzeln angegriffen und nach der Lösung nutzbar gemacht werden. Einerseits hat nun Verfasser studiert, in welcher Weise eine Phosphorsäurelösung im Boden entsteht, andererseits die Verwerthung dieser Lösungen durch die Pflanzen untersucht. Bei diesen Versuchen extrahirte Verfasser den Boden durch einen gleichmäfsigen Wasserregen und bestimmte dann in der Lösung den Phosphorsäuregehalt. Es zeigte sich hierbei, dafs der Wassergehalt des Bodens keine Rolle spielt. Die Menge der Phosphorsäure, die in einem Boden gelöst ist, hängt ab von dem Gleichgewicht zwischen sehr complexen chemischen Reactionen, von denen die einen das Bestreben haben, die Säure unlöslich zu machen, die anderen sie in Lösung zu bringen suchen, derart, dafs, wenn durch irgend eine Ursache das Verhältnifs der Phosphorsäure, die gelöst ist, vermindert wird, eine neue Menge Säure in Lösung geht, um den ursprünglichen Gehalt wieder herzustellen, und umgekehrt. Es kann sich daher die Phosphorsäure in dem Wasser des Bodens in dem Mafse erneuern, wie die Vegetation sie aufnimmt. Trotz der geringen Menge ist bei der Ernährung der Pflanzen dieselbe deshalb nicht zu vernachlässigen. *Tr.*

Th. Schloesing jr. Ueber die von den Wässern des Bodens gelöste Phosphorsäure [1]). — Man schüttelt 300 g des Erdbodens mit 1300 ccm gewöhnlichem Wasser zehn Stunden in einer Flasche und bestimmt dann in dem klaren Filtrate die Phosphorsäure. Die Analysenresultate stimmen mit denjenigen überein, die Verfasser nach seiner oben beschriebenen Verdrängungsmethode erhalten hatte. *Tr.*

D. Crispo. Bestimmung der freien Schwefelsäure in den Superphosphaten [2]). — Man extrahirt das Superphosphat erschöpfend mit starkem Alkohol, verdampft die Lösung und extrahirt den Rückstand von Neuem mit Alkohol. Nach Abdunsten dieses zweiten alkoholischen Auszuges löst man in Salzsäure und kocht, um Meta- und Pyrophosphorsäure in Orthophosphorsäure zu verwandeln; alsdann wird die Phosphorsäure und im Filtrat davon die Schwefelsäure gefällt. *Tr.*

Léo Vignon. Bestimmung der Phosphorsäure in Superphosphaten [3]). — Verfasser schlägt auf Grund einschlägiger Ver-

---

[1]) Compt. rend. 127, 327—329. — [2]) Rev. Chim. anal. appl. 5, 482—483; Ref. Chem. Centr. 69, I, 585. — [3]) Compt. rend. 126, 1522—1523; Bull. soc. chim. [3] 19, 860—862.

suche vor, wenn es sich bei einem Superphosphate oder Düngemitteln um eine getrennte Bestimmung der wasser- und der citratlöslichen Phosphorsäure handelt, die wasserlösliche direct zu ermitteln, dann wasser- und citratlösliche zusammen zu bestimmen und aus der Differenz die Menge der citratlöslichen Phosphorsäure zu berechnen. *Tr.*

Henri Lasne. Ueber die Bestimmung der Phosphorsäure[1]). — Bezugnehmend auf obige Arbeit von Vignon beweist Verfasser durch analytische Belege, dafs man die citratlösliche Phosphorsäure mit grofser Genauigkeit auch in sehr geringen Mengen direct bestimmen könne. Fällt man Abends und filtrirt am nächsten Morgen, so erzielt man eine vollständige Fällung. Im Allgemeinen ist nach drei- bis vierstündigem Stehen die Fällung vollendet, desgleichen auch, wenn man 15 Minuten mechanisch rührt, aber in diesen Fällen enthält der Niederschlag eine kleine Menge von Trimagnesiumphosphat, die völlig erst verschwindet, wenn der Niederschlag 16 Stunden mit dem Ammoniumcitrat in Berührung war. Die Fällung wird ferner nicht beeinflufst von Substanzen, die im Allgemeinen die Phosphorsäure begleiten, mit Ausnahme von Silicium und Fluor, die vorher entfernt werden müssen. *Tr.*

Léo Vignon. Ueber die Bestimmung der Phosphorsäure[2]). — Verfasser bestreitet nicht die Angaben von Lasne, betont aber, dafs die Differenzmethode rascheres Arbeiten gestattet. *Tr.*

Federico Martinotti. Ueber die Bestimmung des wasserlöslichen und citratlöslichen Phosphorsäureanhydrids[3]). — An Stelle der früher officiellen Methode hat Appiani eine Modification vorgeschlagen, die officiell jetzt angenommen worden ist. Verfasser beschreibt nun eine Methode, die sich rascher, aber mit gleicher Sicherheit ausführen läfst und führt hierfür die entsprechenden Beleganalysen an. Nach dieser Methode werden 5 g Superphosphat in einer Flasche von 250 ccm mit ca. 100 ccm destillirtem Wasser übergossen, die Flüssigkeit wird alsdann nach dem Umschütteln mit Natron unter Anwendung von Phenolphtaleïn neutralisirt, mit 100 ccm einer officiellen Lösung von citronensaurem Ammon versetzt und mit destillirtem Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Nach einstündigem Schütteln mittelst eines Rotationsapparates erwärmt man 50 ccm (entsprechend 1 g Substanz) des Filtrates mit einigen Tropfen Salpetersäure ca. zehn

[1]) Compt. rend. 127, 62—64. — [2]) Daselbst, S. 191. — [3]) Staz. sperim. agrar. ital. 31, 160—164.

Minuten auf dem Wasserbade, um Pyro- und Metaphosphate in Orthophosphate überzuführen, giebt nach dem Erkalten 100 ccm destillirtes Wasser, 25 ccm Ammoniak (0,92), 50 ccm Magnesiamixtur hinzu, rührt um, läfst fünf bis sechs Stunden stehen, filtrirt und bestimmt die Fällung in der üblichen Weise. *Tr.*

O. Böttcher. Zur Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure in Knochenmehlen, Superhosphaten u. s. w.[1]). — Verfasser weist darauf hin, dafs von verschiedenen Analytikern die Petermann'sche Methode zur Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure in Knochenmehlen, Superphosphaten u. s. w. in willkürlicher Weise modificirt wird. Die auf der 1881 in Halle tagenden Conferenz angenommene Methode ist nicht ganz mängelfrei. Es mufs daher, wenn man zu einheitlichen Resultaten gelangen will, dieselbe entschieden von allen Analytikern in gleicher Weise ausgeführt werden. An halb aufgeschlossenen und gedämpften Knochenmehlen sowie Superphosphaten beweist Verfasser durch analytische Belege, wie grofs die Unterschiede in den Versuchsresultaten sein können, wenn man die Concentrationen der Lösungen oder die Digestionstemperatur ändert. Verfasser hat nun ferner noch die von Wagner empfohlene Methode[2]) zur Bestimmung der citratlöslichen oder vielmehr wirksamen Phosphorsäure in Superphosphaten u. s. w. an halb aufgeschlossenen oder präparirten Knochenmehlen u. s. w. geprüft und gefunden, dafs sich bei Anwendung von 2,5 g Substanz die Resultate mit denjenigen decken, die man nach der Hallenser Vorschrift von 1881 erhält, wenigstens bei den Knochenmehlen. Verfasser empfiehlt daher für alle künstlichen Düngemittel, mit Ausnahme der Thomasmehle, die Wagner'sche Methode und schlägt als weitere Verbesserung des Wagner'schen Verfahrens vor, anstatt 18 Stunden die saure Citratlösung einwirken zu lassen, 30 Minuten im Rotirapparat zu schütteln. *Tr.*

Clufs. Ueber den landwirthschaftlichen Werth der Thomasschlacken[3]). — Verfasser beschreibt eine Modification der Wagner'schen Methode, welche zur Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure in Thomasschlacken dient. Hiernach dampft man 100 ccm der citronensauren Lösung mit 20 ccm concentrirter Salpetersäure im Erlenmeyerkolben bis auf ca. 20 ccm ein, kocht alsdann, um Kieselsäure abzuscheiden, mit 25 ccm concentrirter Schwefelsäure etwa zehn Minuten, füllt auf 250 ccm auf und fällt 100 ccm

[1]) Chemikerzeit. 22, 201—202. — [2]) Daselbst 10, 1, 19, 37; 21, 905; JB. f. 1897, S. 599, 605. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1898, S. 248.

des Filtrates in der gewöhnlichen Weise. Im Weiteren bespricht Verfasser Versuche, welche mit Thomasschlacken von 61,6 bis 89,8 citratlöslicher Phosphorsäure ausgeführt sind, um die Wirksamkeit citratlöslicher, citratunlöslicher und wasserlöslicher Phosphorsäure zu ermitteln. Wird der Gehalt an citratlöslicher Phosphorsäure nach der Wagner'schen Methode bestimmt, so bietet er einen Anhalt für den landwirthschaftlichen Werth. Die Wirksamkeit der wasserlöslichen Phosphorsäure steht hinter derjenigen der citratlöslichen zurück und die citratunlösliche Säure hat wenig Werth für die Ernährung der Pflanze. Zersetzung der Thomasschlacke mit Kieselsäure erhöht den Nährwerth. In einer Discussion betont Viviens, dafs Thomasschlacke nur dann landwirthschaftlichen Werth besitze, wenn sie eine gewisse Menge $CaSO_4$ enthalte, welcher Ansicht lebhaft widersprochen wird. *Tr.*

J. Freundlich. Zur Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure in Thomasmehlen [1]). — Verfasser weist darauf hin, dafs von Wagner in einer Broschüre neuerdings an Stelle der früheren Citratlösung (Ammoniumcitrat und 1,4 Proc. freie Citronensäure) eine Lösung vorgeschlagen wird, die nur Citronensäure (2 Proc.) enthält. Die mit dieser letztgenannten Lösung bei Bestimmung der Citratlöslichkeit erhaltenen Resultate sollen sich besser mit den bei den Vegetationsversuchen ermittelten Wirkungswerthen in Einklang bringen lassen. Ferner soll durch Fällung des sauren Auszuges mit citrathaltiger Magnesiamixtur verhindert werden, dafs sich dem Niederschlage der phosphorsauren Ammonmagnesia Kieselsäure beimischt. Verfasser bemerkt nur, dafs durch die Citronensäure auch eine häufig vorkommende Verunreinigung der phosphorsauren Ammonmagnesia, nämlich das Schwefeleisen, gelöst wird und bei dem Alkalisiren wieder ausfällt. Es sei daher bei hohem Sulfidgehalte der Thomasschlacke eine zweimalige Fällung geboten, ein Punkt, der in der Broschüre von Wagner nicht erwähnt ist. *Tr.*

Adolf Jolles und Friedrich Neurath. Beiträge zur quantitativen Bestimmung sehr geringer Phosphorsäuremengen [2]). — Verfasser haben Methoden ausfindig zu machen gesucht, die bei einfacher und kurzer Ausführung sehr geringe Mengen von Phosphorsäure zu ermitteln gestatten. Ein Versuch, das Ammon durch Lösen von phosphormolybdänsaurem Ammon in kohlensaurem Natrium colorimetrisch zu bestimmen, gab nicht ganz

[1]) Chemikerzeit. 22, 974—975. — [2]) Monatsh. Chem. 19, 5—15; Wien. Akad. Ber. 107, 12—22.

befriedigende Resultate und erforderte relativ viel Zeit. Eine zweite Methode, bei der der gelbe Molybdänniederschlag in Ammoniak gelöst, die Lösung abgedampft und in dem Rückstande eine colorimetrische NH_3-Bestimmung ausgeführt wurde, führte gleichfalls nicht zum gewünschten Ziele. Beim Auflösen des gelben Niederschlages und nach Abdampfen der Lösung auf dem Wasserbade resultirt ein weifses Salz von der Formel $(NH_4)_3PO_4 . 5(NH_4)_2Mo_2O_7$, dessen Eigenschaften von den Verfassern eingehend beschrieben werden. Auch als der wieder aufgelöste Abdampfrückstand mit Eisenoxydsalz einer colorimetrischen Bestimmung unterworfen wurde, konnten keine genügend genauen Resultate erhalten werden. Schliefslich führte eine directe colorimetrische Bestimmung mit Kalium- oder Natriummolybdat zum Ziele. Am besten treten die Färbungen bei 80° auf und zwar sind dieselben bei Kaliumsalz schärfer als beim Natriumsalz. Verfasser verwenden eine salpetersaure Lösung von reinstem Kaliummolybdat, bereitet, indem 8 g Salz in 50 ccm H_2O gelöst und mit 50 ccm HNO_3 (1,2) versetzt werden. 100 ccm dieser Lösung sind nöthig für 0,1 g P_2O_5, so dafs für Mengen unter 0,001 g vom Reagens 1 ccm genügt. Die zu prüfenden Lösungen müssen farblos und klar sein und wird die Beobachtung bei 80° ausgeführt. Die Methode giebt genügend genaue Resultate, vorausgesetzt, dafs Eisen und Kieselsäure nicht in zu grofser Menge anwesend sind. *Tr.*

U. Antony und G. H. Mondolfo. Ueber die Methode von Reynoso zur Analyse der Phosphate[1]). — Diese Methode zur Trennung der Erdalkaliphosphate von Eisen, Aluminium u. s. w. besteht bekanntlich darin, dafs man das Phosphat mit starker Salpetersäure und Zinn behandelt. Sie hat nun den Nachtheil, dafs immer etwas Zinn in Lösung geht und andererseits die Metalle in die Metazinnsäure mit eingehen können. Ersterer Uebelstand läfst sich nur vermeiden, wenn man nach dem Vorschlage der Verfasser eine 77 proc. Säure (1,427) anwendet. Um nun die von der Metazinnsäure eventuell mit niedergerissenen Metalle (Fe, Cr und Mn) nicht zu übersehen, schlagen Verfasser vor, in einem besonderen Theile der salpetersauren Lösung vor der Entfernung der Phosphorsäure auf Eisen mit Ferrocyankalium, auf Mangan mittelst Salpetersäure und Bleisuperoxyd zu prüfen und das Chrom nach der Ueberführung in Chromsäure mittelst Permanganat als Chromat nachzuweisen. In der Hauptmenge des auf Phosphate zu prüfenden Niederschlages trennt man nun mittelst 76 proc.

[1]) Gazz. chim. ital. 28, II, 142—147.

Salpetersäure und Zinnfolie die Phosphorsäure von den Metallen, übersättigt dann das Filtrat mit Ammoniak, kocht auf, filtrirt den Niederschlag und prüft im Filtrate auf die alkalischen Erden, während der Niederschlag zur Untersuchung auf Aluminium verwendet wird. Behandelt man die aus Zinnphosphat und Metazinnsäure bestehende Fällung mit Salzsäure (1,11), so ist die Metazinnsäure darin unlöslich, während *Phosphorzinnsäure* (mit 7 Sn auf 1 PO_4) in Lösung geht. Letztere ist auch in Aetzkali löslich und wird durch CO_2 aus der Lösung wieder gefällt. Um die Frage zu entscheiden, in welcher Form das Eisen neben der Phosphorzinnsäure und Metazinnsäure als in Salpetersäure unlöslicher Bestandtheil sich der Prüfung entzieht, haben Verfasser Ferrinitrat in Salpetersäure (1,425) gelöst und wenig Zinn zugefügt. Das so erhaltene hellgelbe Product löst sich schwierig in Salzsäure (1,11), leicht hingegen in kalter Kalilauge. Letztere Lösung scheidet beim Kochen alles Eisen als Hydroxyd ab, indem Alkalistannat in Lösung verbleibt. Die obige Verbindung scheint also *Metaferristannat* zu sein. Ist gleichzeitig Phosphorsäure neben Eisen vorhanden und behandelt man diese Mischung mit Zinn und Salpetersäure, so scheint sich *Ferriphosphorstannat* zu bilden. *Tr.*

Sigismund Littmann. Eine „volumetrische Citratmethode“ zur schnellen und genauen Bestimmung der Phosphorsäure in Superphosphaten [1]). — Um Calciummonophosphat und etwa sonst noch vorhandene Phosphate (Mg, Al, Fe) in Alkaliphosphat umzuwandeln und die Fällung der vorhandenen Basen zu verhindern, bedient sich Verfasser des Natriumcitrates. Dasselbe mufs vollkommen neutral sein und wird am besten durch genaue Neutralisation von reiner Natronlauge (30 g NaOH in 120 ccm H_2O) mit concentrirter reiner Citronensäurelösung dargestellt. 10 g Superphosphat werden wie gewöhnlich in einem 500 ccm-Kolben auf beiläufig 400 ccm gebracht, nach halbstündigem Schütteln und Auffüllen bis zur Marke filtrirt und vom Filtrat 50 ccm = 1 g zur Titration verwendet. Nach Zusatz von Methylorange titrirt man bis zur deutlichen Gelbfärbung mit $^1/_{10}$ normal-NaOH und liest die Anzahl Cubikcentimeter ab. Aufser dem unverändert gebliebenen $CaH_4(PO_4)_2$ ist nun event. von freier H_3PO_4 herrührendes NaH_2PO_4 entstanden. Ersteres wandelt man durch Hinzufügen von 10 ccm der neutralen Natriumcitratlösung ebenfalls in NaH_2PO_4 um. $Na_2C_6H_6O_7 + CaH_4(PO_4)_2 = CaC_6H_6O_7 + 2NaH_2PO_4$. Die Flüssigkeit wird meist in Folge der Bildung

[1]) Chemikerzeit. 22, 691—693.

von Eisencitrat schwach grünlich gefärbt. Nach Zusatz von Phenolphtaleïn titrirt man bis zur Rothfärbung, welche Operation allerdings einige Uebung erfordert. Die Titration ist nämlich kurz vor Eintritt der ganz schwachen Rothfärbung beendigt, da durch letztere bereits die Bildung von Na_3PO_4 angezeigt wird. Am besten titrirt man auf weiſser Unterlage bei hellem Licht erst bis zur deutlichen Rothfärbung mit Lauge und miſst mit $^1/_{10}$ normal-H_2SO_4 bis zur Entfärbung zurück. — Die Neutralisation tritt dann ein gemäſs der Gleichung: $2 NaH_2PO_4 + 2 NaOH = 2 Na_2HPO_4 + 2 H_2O$. Man erhält den Procentgehalt an P_2O_5 durch directe Multiplication der in dieser Phase verbrauchten Cubikcentimeter Lauge mit 0,71. Bei eisen- und thonerdereichen Superphosphaten thut man gut, um den Farbenumschlag des Methyloranges von Roth in Gelb deutlich erkennen zu können, die 50 ccm Flüssigkeit auf das fünffache zu verdünnen; doch muſs man dann zur nächsten Titration neuerdings 50 ccm Flüssigkeit nehmen, dieselben ohne Verdünnung mit 10 ccm Citratlösung versetzen und nun nach Zusatz von Phenolphtaleïn zu Ende titriren. Die im ersten Falle verbrauchten Cubikcentimeter Lauge zieht man natürlich ab. Mittelst dieser Methode läſst sich auch die Gesammtphosphorsäure, nicht aber Meta- und Pyrophosphorsäure bestimmen. Verfasser, der das Verfahren an einer groſsen Anzahl von Phosphaten mit gutem Erfolg benutzt hat, führt eine groſse Reihe von Beleganalysen zum Schluſs an. *Tr.*

A. Hebebrand. Bestimmung der Phosphorsäure durch Titration [1]. — Das nach den üblichen Methoden erhaltene Ammoniummagnesiumphosphat wird auf einem *gewöhnlichen Filter* gesammelt, wobei es nicht nöthig ist, den an den Wandungen des Fällungsgefäſses fest haftenden Theil des Doppelsalzes auf das Filter zu bringen. Man spült dann mit $2^1/_2$ proc. Ammoniak genügend nach und bringt den Trichter auf ein Meſsgefäſs. Nachdem Becherglas und Filter mit ca. 30 ccm Alkohol (96 Proc.) nachgewaschen sind, spült man das Doppelsalz in das Becherglas zurück und löst den Niederschlag durch Zusatz eines kleinen Ueberschusses von $^1/_5$ normal-HCl auf. Man titrirt nunmehr nach Hinzufügen von fünf bis zehn Tropfen einer alkoholischen Carminsäurelösung (0,5 g in 100 ccm) mit $^1/_5$ normal-Natronlauge zurück, bis die anfangs licht gelbbraune Farbe der Lösung eben in Violett umschlägt. Um den Farbenumschlag besser beobachten zu können, titrire man in einem hellen Zimmer und unter Be-

[1] Zeitschr. anal. Chem. 37, 217—223.

nutzung eines weifsen Glanzpapieres als Unterlage. Verfasser führt eine grofse Anzahl von Beleganalysen an, die an Thomasmehlen, Superphosphat und Knochenmehl ausgeführt sind. Die Resultate sind gut; doch bedarf es nach den Mittheilungen des Verfassers scheinbar einer gewissen Uebung, um den Farbenumschlag bei der Titration sicher zu erkennen. *Tr.*

Riegler. Eine neue Methode zur Bestimmung der Phosphorsäure auf refractometrischem Wege[1]). — Die Phosphorsäure wird quantitativ als phosphorsaure Ammonmagnesia gefällt, der Niederschlag wird in bekannter Weise gewaschen, getrocknet und ohne ihn vom Filter zu entfernen in einem Glascylinder von 50 ccm Inhalt in 20 ccm ca. 4 proc. Essigsäure gelöst. Es wird dann unmittelbar nach einander mit Hülfe des Pulfrich'schen Refractometers der Brechungsindex der Lösung (n') und derjenige der wässerigen Essigsäure (n) bis auf die fünfte Decimale bestimmt. Das Gewicht des Phosphors (P), ausgedrückt als P_2O_5, ist hiernach $P = (n' - n)c$, wobei (c) als constante Gröfse zu 0,00048 ermittelt wurde. Die Differenz ($n' - n$) ist als ganze Zahl zu betrachten. *Tr.*

Heinrich Struve. Erfahrungen über die Verbindungen der Phosphorsäure mit Magnesia[2]). — Verfasser betont zunächst, dafs, wenn man pyrophosphorsaure Magnesia zum Rothglühen erhitzt, ein plötzliches Erglühen durch die ganze Masse eintritt, ohne dafs hierbei das Gewicht des Rückstandes sich verändert. Dieses Aufglühen unterbleibt, wenn andere Salze, z. B. phosphorsaurer Kalk, dem Niederschlage beigemengt waren. Die Schwarzfärbung der geglühten phosphorsauren Magnesia führt Verfasser zurück auf Verunreinigungen des zum Fällen des Ammoniummagnesiumphosphates benutzten Ammoniaks, welches leicht durch organische flüchtige Basen verunreinigt ist. Um diese Schwärzung zu beseitigen, vermischt man den Niederschlag vor dem Glühen mit salpetersaurem Ammon oder mit Schiefsbaumwolle. Im Anschlufs hieran bespricht Verfasser noch folgende Punkte. 1. Die basisch phosphorsaure Ammonmagnesia verliert beim Trocknen bei 100° nicht allein Wasser, sondern auch immer eine bestimmte Menge Ammoniak. 2. Bei höherer Temperatur wird sowohl Ammoniak als auch Wasser abgespalten. 3. Beim schwachen Glühen entweichen die letzten Theile NH_3 und Stickstoff unter Oxydationserscheinungen (salpetrige Säure) und Wasser. 4. Bei Rothglüh-

[1]) Buletinul. Soc. sc. Bucarest 7, 172—174; Ref. Chem. Centr. 69, II, 313—314. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. 37, 485—496.

hitze erfolgt Erglühen des Rückstandes unter Ausscheidung von Spuren von Kohle. 5. Beim Glühen dieses Rückstandes im Sauerstoffstrome bildet sich CO_2 aus dieser abgeschiedenen Kohle. *Tr.*

M. Schmoeger. Ueber das Glühen des auf einem Papierfilter befindlichen phosphorsauren Ammoniummagnesiums[1]). — Das bei den Phosphorsäurebestimmungen resultirende phosphorsaure Ammonmagnesium läſst sich sammt Filter verbrennen, ohne daſs man nach und nach die Wärme steigert. Wird der Niederschlag, nachdem er getrocknet ist, vom Filter losgelöst und in den Tiegel gebracht und giebt man das zusammengefaltete Filter gleichfalls in den Tiegel, so kann man zum Glühen gleich von vornherein die volle Flamme des Bunsenbrenners verwenden. Man glüht erst mit aufgelegtem Deckel, später im schräg gestellten Tiegel, bis Filter und Kohle verbrannt sind und erhitzt schlieſslich noch so lange auf dem Gebläse, bis der Niederschlag ganz weiſs geworden ist. Beleganalysen bestätigen, daſs nach dieser rascheren Methode man dieselben Resultate erhält, wie nach der gewöhnlichen Methode des langsamen Glühens. *Tr.*

Hugo Mastbaum. Ueber das Glühen des auf einem Papierfilter befindlichen phosphorsauren Ammoniummagnesiums[2]). — Der Verfasser erhitzt die phosphorsaure Ammonmagnesia direct mit dem feuchten Filter im Platintiegel mit voller Flamme. Um die letzten schwarzen Partikelchen zu beseitigen, giebt er zwei bis drei Tropfen starke Salpetersäure hinzu, verdampft dieselbe, indem er den schräg gestellten Tiegel am vorderen Rande erhitzt, glüht dann einige Minuten mit voller Flamme und eine halbe Minute im Gebläse. Die Analysen fallen genau aus. *Tr.*

P. Neumann. Untersuchungen über die Bestimmung der Phosphorsäure als Phosphormolybdänsäureanhydrid[3]). — Während man bei der gewöhnlichen Molybdänmethode zur völligen Ausfällung der Phosphorsäure auf 0,1 g P_2O_5 100 ccm einer 7,5 proc. Ammoniummolybdatlösung für nöthig hielt, wird von Woy behauptet, daſs 120 ccm einer 3 proc. Lösung genügten, da 100 ccm einer 3 proc. Lösung die für $24 MoO_3 . P_2O_5$ entsprechende Menge darstellen. Als Verfasser diese Angaben von Woy controlirte, ergab sich, daſs bei Thomasschlacken ca. 0,34 bis 0,31 Proc. P_2O_5 weniger gefunden wurden als nach der gewöhnlichen Molybdänmethode. Vergleichende Versuche zeigten, daſs ein Waschen des Niederschlages mit Alkohol und Aether unzweckmäſsig ist, und

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 37, 308—310. — [2]) Daselbst, S. 581—582. — [3]) Daselbst, S. 303—308.

dafs man am besten in der Kälte unter gutem Umrühren die Fällung vornimmt, ein Vorschlag, der auch von Hanamann bereits gemacht ist. Es wird eine Viertelstunde mittelst Rührwerkes gerührt, ohne die Wände des Becherglases zu berühren, der Niederschlag im Goochtiegel gesammelt, mit salpetersäurehaltigem Ammoniumnitrat (5 Proc. NO_3NH_4, 1 Proc. HNO_3) gewaschen und so lange der Niederschlag unter allmählicher Steigerung der Wärme erhitzt, bis derselbe eine schwarzblaue Farbe annimmt. *Tr.*

Thomas Gladding. Phosphorsäurebestimmung. Eine gewichtsanalytische Phosphorsäurebestimmung als Ammoniumphosphomolybdat[1]). — Der Grund, weshalb man im Allgemeinen den gelben Molybdänniederschlag nicht wägt, ist der, dafs die Zusammensetzung desselben, so weit Analysen darüber vorliegen, eine sehr verschiedenartige sein kann. So fand beispielsweise Rammelsberg 3,9 P_2O_5 und 86,45 MoO_3 sowie 5,77 H_2O; Gibbs 3,66 P_2O_5, 89,05 MoO_3 und 3,94 H_2O, der Verfasser hingegen 3,76 P_2O_5, 91,38 MoO_3 und 2,61 H_2O. Aus seinen analytischen Befunden, die den gelben, krystallinischen Niederschlag als einheitlich erkennen lassen, hat Verfasser die nachstehende Zusammensetzung $24\,MoO_3, P_2O_5 . 3(NH_4)_2O + 24\,MoO_3, P_2O_5, 2(NH_4)_2O . H_2O + 5\,H_2O$ ermittelt. Die Methode, welche die Fällung einer constant zusammengesetzten Verbindung ermöglicht, ist die folgende: Zur Phosphorsäurelösung (25 bis 50 ccm) fügt man 25 ccm Ammoniak (0,90) und Salpetersäure (1,42) bis zur sauren Reaction. Das Becherglas, in dem die Fällung vorgenommen werden soll, bringt man mittelst eines Wasserbades auf die constante Temperatur von 50°, läfst dann die gewöhnliche 5 proc. saure Molybdänlösung aus einer Bürette so zufliefsen, dafs ungefähr drei Tropfen in der Sekunde ausfliefsen. Das Zufliefsenlassen geschieht unter Umrühren. Sind 10 ccm zugefügt, so verbleibt das Becherglas zehn Minuten im Wasserbade, alsdann filtrirt man durch ein gewogenes Filter, wäscht mit salpetersäurehaltigem Wasser (1 : 100), schliefslich einmal mit destillirtem Wasser nach und trocknet bei 105° bis zum constanten Gewicht. Zum Trocknen bediente sich Verfasser eines Glycerintrockenschrankes. Verfasser führt eine Reihe von Beleganalysen an, bei denen er seine neue Methode mit der Magnesiummethode vergleicht und zu befriedigenden Resultaten gelangt. *Tr.*

John B. Coppock. Gladding's Methode für Phosphorsäure[2]). — Verfasser hat die Methode[3]), welche den Vorzug der

[1]) Chem. News 77, 32—33. — [2]) Daselbst, S. 242. — [3]) Vgl. vorst. Ref.

Schnelligkeit besitzt, an Düngemitteln mit der Magnesiamethode verglichen. Nach der Gladding'schen Methode sind die Resultate zwar etwas höher, doch sind sie genau genug für Düngemittelanalysen. Die Molybdänfällung hat Verfasser bei seinen Versuchen erst im Wasser und dann im Luftbad getrocknet. *Tr.*

Arsen. Antimon.

J. Pattinson und H. J. Pattinson. Ueber die Trennung und Bestimmung von Arsen[1]. — Die Methode gründet sich auf die Unlöslichkeit von Arsensulfür in kalter concentrirter Salzsäure, welche mit H_2S gesättigt ist. Man kann, wenn Arsenchlorid in Salzsäure (1,16 bis 1,17) gelöst ist und genügend freie Salzsäure zugegen ist, das Arsen durch Einleiten von H_2S in der Kälte von Blei, Cadmium, Zinn, Antimon und Wismuth trennen, da die Sulfide der zuletzt genannten Elemente bei Anwesenheit einer genügenden Menge von HCl (1,16) nicht gefällt werden. Von Silber, Kupfer, wenn diese nicht in sehr geringer Menge vorliegen, läſst sich Arsen auf diese Weise nicht trennen, auch nicht von Quecksilber, Platin und Gold. Zum Auswaschen des Schwefelarsens kann eine Mischung von 5 Thln. Salzsäure und 2 Thln. Schwefelwasserstoffwasser dienen. Liegt ein Gemisch der Sulfide von Arsen, Antimon und Zinn vor, so löst man dieses in möglichst wenig gelbem Schwefelammon und läſst die Lösung unter fortwährendem Umrühren in Salzsäure tropfen, deren Volumen wenigstens dreimal so groſs ist als das Volumen der vorher angewandten Schwefelammonlösung. Da die Sulfarsenite und Sulfantimonite leicht zu Sulfarseniaten und Sulfantimoniaten oxydirt werden und beim Zersetzen derselben dann der Schwefelwasserstoff, der zur Bildung der Sulfide nöthig ist, nicht ganz ausreichend sein würde, so muſs man die salzsaure, auf 45° erwärmte Flüssigkeit noch mit H_2S sättigen. Durch Verdünnen der von Schwefelarsen getrennten Flüssigkeit mit Wasser läſst sich dann Schwefelantimon und Schwefelzinn abscheiden. Ist Zinn neben Antimon vorhanden, so empfiehlt sich die Neutralisation der überschüssigen Säure mit Alkali. Bei Eisen- und Manganerzen verfahren Verfasser zur Trennung des Arsens in folgender Weise. 3 g Erz werden in 30 ccm concentrirter Salzsäure unter Zusatz von etwas $KClO_3$ oder $KMnO_4$ gelöst, man fügt dann 12 ccm Wasser hinzu und trennt vom unlöslichen Rückstand. Alsdann giebt man zum Filtrat

[1] Chem. Soc. Ind. J. 17, 211—214.

30 ccm HCl und starkes Zinnchlorür, um das Eisen in Ferrosalz überzuführen. Hierdurch wird das Arsen zu arseniger Säure reducirt und man kann es nun mittelst H_2S ausfällen und von den anderen Elementen trennen. Bei kleinen Mengen von Arsen sammeln Verfasser den Niederschlag in einem Goochtiegel auf Asbest, lösen ihn in arsenfreier concentrirter Schwefelsäure, vertreiben H_2S und SO_2, verdünnen mit Wasser, neutralisiren mit concentrirter Natronlauge, machen mit Natriumbicarbonat alkalisch und titriren das Arsen mit Jodlösung. Schwefelarsen löst sich in Schwefelsäure, ohne dafs sich hierbei Arsen verflüchtigt. *Tr.*

N. Blattner und J. Brasseur. Ueber die Bestimmung des Arsens in Pyriten[1]). — Zwei verschiedene Methoden, die gute Resultate geben sollen, werden angegeben. Nach der ersten werden 10 g der Probe mit 125 ccm Salpetersäure, 25 ccm Salzsäure (22 bis 23° B.) und 100 cm Wasser unter zeitweiligem weiteren Zusatze von Wasser zersetzt; dann entfernt man die Salpetersäure, indem man wiederholt mit kleinen Mengen von Salzsäure erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit 100 ccm Wasser verdünnt, mit Ammoniak neutralisirt, mit schwefliger Säure das Eisenoxyd reducirt, die SO_2 vertrieben und schliefslich das Arsen bei 60 bis 70° mittelst H_2S gefällt. Man leitet das Gas sechs Stunden ein, filtrirt nach zwölf Stunden, wäscht mit salzsäurehaltigem Schwefelwasserstoff aus, digerirt den Niederschlag dann drei Stunden mit neutralem Ammoniumcarbonat und fällt in dem mit Salzsäure angesäuerten Filtrate bei 60 bis 70° durch Einleiten von Schwefelwasserstoff alles Arsen aus. Verfasser bestimmen nun das Arsen endgültig als arsensaure Ammoniakmagnesia oder als Silberarsenat. Die Lösung von As_2S_3 in concentrirtem Ammoniak dampft man ein, nimmt mit 10 ccm concentrirter Salpetersäure auf, concentrirt nochmals, macht schwach ammoniakalisch, filtrirt und fällt aus dem mit Alkohol versetzten Filtrat das Arsen mittelst Magnesiamixtur. Der Niederschlag wird nach 12stündigem Stehen mit einer Mischung von 1 Thl. Ammoniak, 1 Thl. Alkohol (95°) und 3 Thln. Wasser ausgewaschen, getrocknet und getrennt vom Filter verascht unter Zusatz von etwas Ammoniumnitrat. Auf trockenem Wege bestimmten Verfasser nach Pearce das Arsen, indem sie 2 g Pyrit mit Salpeter und Soda (10 g) schmolzen, die Schmelze mit siedendem Wasser (70 ccm) auszogen, nach dem Ansäuern mit Salpetersäure kochten, mit Ammoniak neutralisirten, wieder mit Salpetersäure versetzten und dann schliefslich in der

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1898, S. 262—263.

mit NH_3 schwach alkalisch gemachten Flüssigkeit mit Silbernitrat fällten. Der gesammelte und gewaschene Niederschlag wurde alsdann nach dem Lösen in verdünnter Salpetersäure mit Rhodanammon bei Anwesenheit von Eisenoxydnitrat titrirt. *Tr.*

O. Ducru. Ueber die Bestimmung des Arsens in Antimon und in den Metallen [1]. — Das metallische Antimon des Handels enthält gewöhnlich kleine Mengen Eisen, Blei, Kupfer und Schwefel, sowie aufserdem wechselnde Mengen von Arsen. Da nun den bisherigen Methoden zur Bestimmung des Arsens im Antimon noch gewisse Mängel anhaften, so schlägt Verfasser nachfolgende Destillationsmethode vor. 5 g des grob gepulverten Materials werden in einer tubulirten Retorte bezw. in einem Fractionirkolben mit 100 ccm Eisenchlorid (s. u.) und 200 ccm reiner Salzsäure (1,17) zusammengebracht. Die Retorte ist mit einem Rückflufskühler verbunden, dessen Rohrende in eine Flasche eintaucht, die mit 50 ccm Wasser beschickt ist. Destillirt man nun, so löst sich das Antimon rasch auf. Jedesmal, wenn 100 ccm Destillat übergegangen sind, läfst man durch ein Trichterrohr 100 ccm Salzsäure in die Retorte einfliefsen. Hat man 300 ccm Destillat gesammelt, so ist, vorausgesetzt, dafs der Arsengehalt des Antimons 10 Proc. nicht überschreitet, alles Arsen neben wenig Antimon im Destillat enthalten. Zur Reinigung des Destillates wird von demselben nochmals nach Hinzufügen von Salzsäure bis zu 400 ccm eine Menge von 300 ccm abdestillirt und in einer mit 100 ccm Wasser beschickten Vorlage aufgefangen. Aus dem mit Wasser verdünnten Destillat fällt man dann mittelst Schwefelwasserstoff das Arsen aus und bestimmt die Menge des Schwefelarsens in der üblichen Weise. Zur Bereitung der oben erwähnten Eisenchloridlösung löst man 800 g Eisen in einer Mischung von 2 Litern reiner Salzsäure und 2 Litern Wasser, sättigt die Lösung mit Schwefelwasserstoff, läfst den Niederschlag absitzen, vertreibt nach dem Filtriren den Schwefelwasserstoff, führt alles Eisensalz durch Einleiten von Chlor in Oxydsalz über, treibt das überschüssige Chlor durch Luft aus und füllt dann die Lösung mit reiner Salzsäure auf 5 Liter auf. Diese Methode läfst sich mit kleinen Abänderungen auch bei einer grofsen Anzahl von Metallen anwenden, z. B. Eisen, Stahl, Blei, Zinn, Zink u. s. w. Auch kann sie zur Prüfung und Bestimmung von kleinen Mengen von Arsen, wie man sie häufig in Legirungen trifft, dienen. *Tr.*

G. Morpurgo und Alfred Brunner. Ueber die Anwendung

---

[1] Compt. rend. 127, 227—229

der mikrobiologischen Reaction zum Nachweise des Arsens in Theerfarbstoffen [1]). — Das von Gosio [2]) entdeckte Verfahren wird von den Verfassern empfohlen. Sie bringen eine Kartoffelschnitte an einem dünnen Glasstabe in ein cylindrisches Gefäfs, so dafs man sie herausziehen kann. Man sterilisirt dann das Ganze und impft mit Penicillium brevicaule. Nach 48 Stunden bei 35° ist dann die Cultur gut entwickelt. In eine zweite Röhre bringt man 5 g des zu prüfenden Farbstoffs mit 2 g Weinstein gemischt, verreibt mit Wasser zu einem Brei, sterilisirt und bringt dann die Cultur in das Glas, so dafs die Kartoffel den Farbstoff berührt. Bei Anwesenheit von Arsen tritt dann im Brutofen ein mehr oder weniger starker Knoblauchgeruch auf. Bei 0,001 Proc. Arsen tritt derselbe nach 24 Stunden, bei 0,01 Proc. nach 4 Stunden auf. Die Probe ist empfindlicher als die Marsh'sche Probe. Andere Schimmelpilze zeigen diese Reaction gar nicht oder undeutlich. *Tr.*

F. Abba. Ueber die Feinheit der biologischen Methode beim Nachweise des Arseniks [3]). — Von Gosio ist schon vor einer Reihe von Jahren nachgewiesen worden, dafs, wenn man Arsenschimmelpilze, besonders Penicillium brevicaule in Arsenik enthaltenden Substanzen wachsen läfst, Knoblauchgeruch auftritt. Verfasser hat nun diese Methode wiederholt an allen möglichen Stoffen geprüft und sie als äufserst praktisch und sicher befunden. In drei Tagen wurden nach diesem Verfahren beispielsweise 142 Proben von Fellen auf ihre Arsenikconservirung geprüft. Es konnte so schon Arsen erkannt werden, wo der Marsh'sche Apparat versagte. Verfasser hat die Methode wie folgt ausgeführt. In Petrie'sche Schälchen wurden zwei bis drei in der Mitte durchlöcherte Kartoffelscheiben und in die Löcher ein Hautstückchen von 1 ccm Länge und $^1/_2$ cm Breite gelegt, das Ganze wurde dann 20 Min. im Autoclaven bei 115° sterilisirt. Nach erfolgter Abkühlung kam auf jede Kartoffelscheibe $^1/_2$ ccm sterilisirtes und Sporen von obigem Pilz enthaltendes Wasser; die Culturen zeigten dann nach 24stündigem Stehen bei Zimmertemperatur schon den charakteristischen Knoblauchgeruch, der in dem Mafse, wie die weifsen Mycelfäden sich verbreiterten, stärker wurde. *Tr.*

Alfred Ortmann. Ueber den Nachweis des Arsens in Theerfarben [4]). — Geprüft hat Verfasser solche Theerfarben, die nach

[1]) Oesterr. Chem.-Zeitg. 1, 167—169; Ref. Chem. Centr. 69, II, 505—506. — [2]) JB. f. 1897, S. 2809. — [3]) Centralbl. f. Bacter.- u. Parasitenk. II, 4, 806—808. — [4]) Zeitschr. Nahrungsm. 12, 85—87; Ref. Chem. Centr. 69, I, 998—999.

den österreichischen Ministerialverordnungen zum Färben von Conditoreiwaren und Liqueuren verwendet werden dürfen. Der Nachweis geschah im Marsh'schen Apparate. Die Objecte wurden entweder so vorbereitet, dafs das Arsen mit Salzsäure als $AsCl_3$ abgeschieden wurde oder indem die organische Farbsubstanz durch subsequentes Kochen mit concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure behandelt wurde. Bei der Abscheidung des Arsens als $AsCl_3$ wurden 5 g trockener Farbstoff mit höchstens 5 ccm concentrirter $FeCl_2$-Lösung eine Stunde lang im Salzsäurestrome, der aus reinem Chlornatrium bereitet war, destillirt. Enthielt das Destillat SO_2, so wurde dieses mittelst $KClO_3$ oxydirt und das Chlor dann durch Eindampfen auf dem Wasserbade entfernt. 0,25 mg Arsen gaben bei 5 g Farbstoff schon nach 20 Minuten im Marsh'schen Apparate einen deutlichen Spiegel, 0,5 mg schon nach sechs bis zehn Minuten und 1,0 mg nach ein bis zwei Minuten. Bei der anderen Art der Vorbereitung wurden 5 g Farbstoff im 200 ccm-Kjeldahlkolben mit concentrirter HNO_3 anfangs gelinde, schliefslich stärker bis zur Verjagung aller nitrosen Dämpfe erwärmt. Nach dem Erkalten fügt man dann 1 Thl. K_2SO_4 und 2 Thle. concentrirter H_2SO_4 hinzu und erwärmt, bis die Flüssigkeit farblos oder strohgelb gefärbt ist. Die in Wasser gelöste Masse wird dann im Marsh'schen Apparate geprüft. Die zweite Methode erfordert bis zu acht Stunden Zeit zum Aufschliefsen, ist aber empfindlicher als die erste Methode. 5 g der technisch reinen Farbstoffe bester Sorte gaben bei halbstündiger Behandlung im Marsh'schen Apparate keinen Arsenspiegel. *Tr.*

Rudolf Hefelmann. Zum Nachweise des Arsens in Theerfarbstoffen [1]. — Es wird vom Verfasser darauf hingewiesen, dafs in der Anweisung des Reichskanzlers bezüglich der Vorschrift über die Gröfse der Einwage bei der Arsenprüfung von Theerfarbstoffen, welche zur Färbung von Lebensmitteln bestimmt sind, eine Lücke vorhanden ist. Die meisten deutschen Analytiker verwenden allerdings eine Einwage von 1 g, während man in Oesterreich scheinbar eine gröfsere Menge hierzu verwendet. Für gefärbte, feste, halbflüssige oder flüssige Lebensmittel ist in Deutschland die Menge von 20 g Trockensubstanz zur Prüfung auf Arsen vorgeschrieben. Verfasser meint daher, bei allen trockenen Theerfarbstoffen ohne Rücksicht auf deren specifische Färbekraft die Menge von 1 g, wie bisher üblich gewesen, in Arbeit zu nehmen. Diese Menge übersteigt zwar bei Weitem die An-

[1] Zeitschr. öffentl. Chem. 4, 373—376.

forderungen für gefärbte Lebensmittel, doch hätte bisher die Farbentechnik durch diesen Prüfungsmodus sich nicht beschwert gefühlt. *Tr.*

F. Filsinger. Zum Nachweise des Arsens in Theerfarbstoffen[1]. — Verfasser hat früher bei festen Theerfarbstoffen, da vom Gesetz, wie Hefelmann dargethan hat, die Gröfse der Einwage nicht festgelegt ist, 2 g Substanz zur Prüfung verwendet, hat aber in neuerer Zeit die Einwage auf 1 g reducirt. Bei flüssigen Farbstoffen, welche z. B. als Marmeladenroth viel gebraucht werden, dürften allerdings 5 g die entsprechende Materialmenge bilden. Auch Verfasser ist wie Hefelmann der Ansicht, im Gutachten die Einwage anzugeben. *Tr.*

A. Partheil und E. Amort. Einwirkung von Arsenwasserstoff auf Quecksilberchlorid[2]. — Läfst man AsH_3 auf eine wässerige oder alkoholische Lösung von Quecksilberchlorid einwirken, so entsteht, wie Franceschi gezeigt hat, ein gelb gefärbter Niederschlag von $AsH(HgCl)_2$; bei weiterem Einleiten erhält man nach Rose einen braunen Niederschlag, $As(HgCl)_3$, während als Endproduct, wie obige Verfasser erkannt haben, ein schwarzer Niederschlag von As_2Hg_3 sich bildet. Verfasser konnten die Frage nicht entscheiden, ob dieser schwarze Körper eine Verbindung oder ein Gemisch von Arsen und Quecksilber ist. *Tr.*

C. Hugot. Einwirkung von Natriumammonium auf Arsenik[3]. — Während bei der Einwirkung von Natriumammonium auf rothen Phosphor verschiedene Producte sich bilden, je nachdem der eine oder der andere Bestandtheil im Ueberschufs vorhanden ist, entsteht hierbei immer nur dieselbe *Verbindung*, $AsNa_3 . NH_3$. Dieselbe bildet einen ziegelrothen Körper, der leicht in flüssigem Ammoniak löslich ist. Sie enthält Spuren von NH_2Na, die von einer Zersetzung des Natriumammoniums herrühren. *Tr.*

Julius Stoklasa. Ueber die physiologische Bedeutung des Arsens im Pflanzenorganismus[4]. — Durch Superphosphat, Ammonium- und Kaliumsulfat (aus Spiritusbrennereien) soll Arsen in den Boden gelangen. Es wird vom Verfasser die Entstehung und Verbreitung des Arsens im Zusammenhange mit der Schwefelsäurefabrikation erläutert. Es wird dann die toxische Wirkung des Arsens besprochen, die dieses auf den Pflanzenorganismus ausübt, ferner die physiologische Wirkung und die Substitution

[1]) Zeitschr. öffentl. Chem. 4, 418. — [2]) Ber. 31, 594—595. — [3]) Compt. rend. 127, 553—555. — [4]) Zeitschr. f. d. landw. Versuchsw. in Oesterr. 1, 155—193; Ref. Chem. Centr. 69, II, 43.

der Phosphorsäure durch die Arsensäure. Bereits ein Hunderttausendstel des Molekulargewichtes von As_2O_3 in 1000 ccm Nährstoffmedium bewirkt eine bemerkbare Störung im Organismus der Pflanze, während von As_2O_5 erst ein Tausendstel von Wirkung ist. As_2O_5 kann bei den Vitalprocessen im Pflanzenorganismus P_2O_5 nicht ersetzen. Bei Phanerogamen macht sich ein störender Einflufs von As_2O_3 und As_2O_5 hauptsächlich in der Chlorophyllthätigkeit bemerkbar. Die Zerstörung lebender Moleküle ist viel rascher im Chlorophyllapparate als im Protoplasma der Pflanzenzelle. In Superphosphaten sind 0,012 bis 0,26 Proc. As enthalten. Versuche, die mit Sandculturen ausgeführt wurden, lehrten, dafs Superphosphat, Ammonium- und Kaliumsulfat erst dann auf die Pflanze von schädlichem Einflufs sind, wenn diese Stoffe über 0,4 Proc. As aufweisen. *Tr.*

C. Binz und C. Laar. Die Oxydation der arsenigen Säure im Organismus [1]. — Nach Injection von arseniger Säure wurde im Harn fast alle arsenige Säure als Arsensäure nachgewiesen. Es ist zu vermuthen, dafs der Harn eine oxydirende Kraft besitzt, da eine Wirkung der Darmbacterien nicht in Frage kommt und Blut und Organbreie auf Arsensäure stark reducirend wirken. *Tr.*

C. Glücksmann. Ueber die Antidota der arsenigen Säure [2]. — Verfasser bespricht eine Arbeit von Kraft über diesen Gegenstand. Dieselbe befafst sich mit drei Hauptfragen. 1. Welches der bekannten Antidota führt am schnellsten und vollständigsten die arsenige Säure in eine unlösliche Verbindung über. 2. Unter welchen Bedingungen wird die arsenige Säure am vollständigsten ausgefällt. 3. Welches einfache, jederzeit in der Apotheke darstellbare Präparat eignet sich am besten als Antidot. Da Kraft das Eisenhydroxyd dem Magnesiumhydroxyd, welch letzteres von der österreichischen Pharmacopöe vorgeschrieben wird, vorzieht, so hat Verfasser Parallelversuche des gefällten Ferrihydrats mit Magnesiumhydrat in Bezug auf ihr Verhalten gegen arsenige Säure ausgeführt und kommt dabei gerade zu dem entgegengesetzten Resultate wie Kraft. Nach Verfasser ist Magnesiumhydrat dem Ferrihydroxyd nicht blofs gleichwerthig, sondern übertrifft das letztere sogar in seiner Energie. Allerdings will Verfasser unter Magnesiumhydroxyd ein Magnesium hydrooxydatum praecipitatione paratum verstanden wissen. *Tr.*

---

[1] Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol. 41, 179—184; Ref. Chem. Centr. 69, II, 552—553. — [2] Zeitschr. österr. Apoth.-Ver. 36, 181—185.

L. W. Mc. Cay. Notiz über die Reaction zwischen Natriumarsenit und Natriumthiosulfat[1]). — Von Dobbin ist gezeigt worden, dafs concentrirte wässerige Lösungen von Cyankalium und Thiosulfat im Sinne folgender Gleichung reagiren: $KCN + K_2S_2O_3 = CNSK + K_2SO_3$. Verfasser bemerkt hierzu, dafs er bereits 1897 eine ähnliche Reaction beobachtet habe und dafs es ihm gelungen sei, das Natriumsalz der orthomonothioxyarsenigen Säure in guter Ausbeute und in gut ausgebildeten Krystallen darzustellen. Zu diesem Zwecke hat er die berechneten Mengen von Natriumarsenit und Natriumthiosulfat mit etwas Natronlauge im Mörser zu einem dicken Brei verrieben, den Brei dann in Wasser gelöst, die Lösung alsdann filtrirt und zur Krystallisation gebracht. Der Procefs verläuft in folgender Weise: $As(ONa)_3 + S = S = As(ONa)_3$. Das Salz entsprach der Formel $Na_3AsO_3S + 12H_2O$. Verfasser will dies Verhalten nicht als Methode anführen, denn dasselbe Salz erhält man auch, wenn man Schwefel, arsenige Säure und Natronlauge zusammenreibt. Einige Tropfen absoluten Alkohols beschleunigen die letztgenannte Reaction. *Tr.*

C. Reichard. Ueber die Einwirkung des metarsenigsauren Natriums auf Metallsalze[2]). — Kobaltnitrat und Natriummetaarsenit geben violettblaues *Kobaltpyroarsenit*, $Co_2As_2O_5$. Nickelnitrat erzeugt hellgrünes *Nickelorthoarsenit*, $Ni_3As_2O_6$. Cadmiumsulfat giebt weifses *Cadmiumpyroarsenit*, $Cd_2As_2O_5$. Orthoarsenite entstehen aufser beim Nickel auch noch, wenn man metarsenigsaures Natrium mit Zinksulfat, Bleinitrat oder Zinnchlorür umsetzt. *Bleiorthoarsenit*, $Pb_3As_2O_6$, bildet ein schweres, weifses Pulver, *Zinkorthoarsenit*, $Zn_3As_2O_6$, nach dem Krystallisiren aus Ammoniak weifse Nadeln und *Zinnoxydulorthoarsenit*, $Sn_3As_2O_6$, ein gelblich weifses Pulver, das sich mit Säuren und mit Alkalien unter Abscheidung von Arsen zersetzt. Mit Kupfersulfat liefert Natriummetaarsenit ein grünes, amorphes *Kupferarsenit*, $Cu_4As_2O_7$, Ferrosulfat erzeugt ein grünlich weifses, an der Luft rostfarben werdendes *Eisenarsenit*, $Fe_4As_2O_9$, Mangansulfat giebt weifses, an der Luft allmählich sich bräunendes *Manganarsenit*, $Mn_5As_2O_8$. Mit Quecksilberchlorid entsteht weifses, am Lichte gelblich werdendes *Quecksilberarsenit*, $Hg_5As_2O_8$, mit Zinntetrachlorid gelblich weifses *Zinnoxydarsenit*, $Sn_7As_2O_{17}$, während salpetersaures Silber gelblich weifses *Silberarsenit*, $Ag_6As_4O_9$, liefert, das von Natronlauge unter Silberabscheidung zerlegt wird. *Tr.*

[1]) Chem. News 78, 209. — [2]) Ber. 31, 2163—2171.

Hermann Sommerlad. Ueber Versuche zur Darstellung von Sulfantimoniten und Sulfarseniten des Silbers, Kupfers und Bleis auf trockenem Wege[1]). — Im Anschlufs an frühere Versuche[2]) hat Verfasser die Einwirkung von Metallchloriden auf die Sulfide des Antimons und Arsens geprüft. Statt das Erhitzen in der Retorte auszuführen, wurde unter Umständen auch die höhere Temperatur des Windofens benutzt. Die vom Verfasser beabsichtigte Einwirkung dampfförmiger Metallchloride auf Schwefelantimon soll erst noch ausgeführt werden. I. *Versuche zur Herstellung von Sulfantimoniten des Silbers.* Ueber die künstliche Darstellung des Miargyrits ($AgSbS_2$) und Pyrargyrits (Ag_3SbS_3) ist schon l. c. berichtet worden. Ersterer besitzt das spec. Gew. 5,190, letzterer 5,747. Durch Zusammenschmelzen von Chlorsilber und Schwefelantimon gemäfs der Gleichung: $15\,AgCl + 4\,Sb_2S_3 = 3\,Ag_5SbS_4 + 5\,SbCl_3$ entstand *Sprödglaserz*, Ag_5SbS_4. Die Reaction beginnt bei 200°; da die eisengraue Schmelze noch etwas AgCl enthielt, wurde dieselbe nochmals nach Zusatz einer kleinen Menge Sb_2S_3 erhitzt, wobei $SbCl_3$ überging. Die so gewonnene Schmelze zeigt eine dunklere Farbe, entspricht der obigen Formel, hat das spec. Gew. 6,100 und verhält sich gegen Kalilauge und Schwefelalkalien wie Pyragyrit und Miargyrit. Durch Zusammenschmelzen von Schwefelsilber und Schwefelantimon entstand ein eisenschwarzes Product ($D = 6,173$). *Polyargyrit*, $Ag_{24}Sb_2S_{15}$, durch Schmelzen von $24\,AgCl$ und $5\,Sb_2S_3$ darzustellen, gelang nicht, während man aus $12\,Ag_2S$ und Sb_2S_3 ein Product gewinnt, das dem natürlichen Polyargyrit gleicht. II. *Versuche zur Herstellung von Sulfarseniten des Silbers.* Künstlicher *Proustit*, Ag_3AsS_3, ist in der citirten Abhandlung beschrieben. *Silbermetasulfarsenit*, $AgAsS_2$, entsteht, wenn man gemäfs der Gleichung $3\,AgCl + 2\,As_2S_3 = 3\,AgAsS_2 + AsCl_3$ die beiden Bestandtheile in einer ganz kleinen Retorte im Sandbade erhitzt. Die röthlich schwarze Schmelze besitzt das spec. Gew. 4,700. Durch stärkeres Erhitzen trat folgende Umsetzung ein: $3\,AgAsS_2 = Ag_3AsS_3 + As_2S_3$. *Silberpyrosulfarsenit*, $Ag_4As_2S_5$, ergab sich als glänzend schwarze Masse ($D = 4,886$), als $12\,AgCl$ und $5\,As_2S_3$ zusammengeschmolzen wurden. Beim längeren Erhitzen im bedeckten Tiegel im H_2S-Strome entstand Proustit. *Silbersulfarsenit*, Ag_5AsS_4, kann durch Zusammenschmelzen von $15\,AgCl$ und $4\,As_2S_3$ als eisengraues Product ($D = 5,547$) erhalten werden. Aus AgCl und As_2S_3 konnte die

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 18, 420—447. — [2]) Daselbst 15, 173; JB. f. 1897, S. 632.

Verbindung $Ag_{24}As_2S_{15}$ nicht dargestellt werden, wohl aber durch Zusammenschmelzen von $12\,Ag_2S$ und As_2S_3. Sie bildet eine feinkrystallinische mattschwarze Masse ($D = 6{,}279$). III. *Versuche zur Herstellung von Sulfantimoniten des Kupfers.* Den *Kupferantimonglanz*, $CuSbS_2$ (Wolfsbergit), stellt man durch Erhitzen von $3\,CuCl$ und $2\,Sb_2S_3$ in kleiner Retorte über freier Flamme dar. Stahlgraue, krystallinische Masse ($D = 4{,}885$). Durch Zusammenschmelzen von Cu_2S und Sb_2S_3 scheint dasselbe Product gebildet zu werden. *Guejarit*, $Cu_2Sb_4S_7$, entstand aus $6\,CuCl$ und $7\,Sb_2S_3$. Glänzend stahlgraues Product ($D = 4{,}814$). Ein *Cuprosulfantimonit* von der Formel Cu_3SbS_3 konnte als mattschwarzer Körper ($D = 5{,}182$) sowohl aus $3\,CuCl + Sb_2S_3$, sowie aus Cu_2S und Sb_2S_3 erhalten werden. IV. *Versuche zur Herstellung von Sulfarseniten des Kupfers.* Den *Binnit*, $Cu_6As_4S_9$, künstlich zu bereiten gelang nicht, ebenso erfolglos blieb der Versuch der Darstellung eines Cuprometasulfarsenits von der Formel $CuAsS_2$. V. *Versuche zur Herstellung von Sulfantimoniten des Bleis.* Die Umsetzungen zwischen Chlorblei und Antimontrisulfid gehen erst bei höherer Temperatur vor sich. *Zinckenit*, $PbSb_2S_4$, gewonnen aus $3\,PbCl_2$ und $4\,Sb_2S_3$. Man erhitzt das Gemisch im Porcellantiegel, der mit gebrannter Magnesia in einen Thontiegel eingebettet ist, im Windofen. Stahlgraue, strahlige, feinfaserige Masse ($D = 5{,}320$). *Jamesonit*, $Pb_2Sb_2S_5$, aus $6\,PbCl_2$ und $5\,Sb_2S_3$ bei höherer Temperatur dargestellt, bildet ein schwarzgraues Product ($D = 5{,}832$). *Boulangerit*, $Pb_3Sb_2S_6$. Läſst sich nur schwer aus $3\,PbCl_2 + 2\,Sb_2S_3$ gewinnen, entsteht auch aus $3\,PbS$ und Sb_2S_3. Stahlgraue, fein krystallinische Masse ($D = 5{,}871$). Versuche, welche bezweckten, den Meneghinit, $Pb_4Sb_2O_7$, Geokronit, $Pb_5Sb_2S_8$, und den Kilbrickenit, $Pb_6Sb_2S_9$, aus Chlorblei und Schwefelantimon darzustellen, blieben erfolglos. *Domingit*, $Pb_3Sb_4S_9$, entsteht aus $3\,PbCl_2 + 3\,Sb_2S_3$ bezw. aus PbS und Sb_2S_3 und stellt ein dunkelgraues Product ($D = 5{,}632$) dar. *Plagionit*, $9\,PbS\,.\,7\,Sb_2S_3$ oder $5\,PbS\,.\,4\,Sb_2S_3$. Ein Product von der Zusammensetzung $Pb_5Sb_8S_{17}$ wurde erhalten aus $15\,PbCl_2$ und $17\,Sb_2S_3$, es bildet einen bleigrauen, feinkörnigen Körper ($D = 5{,}500$). VI. *Versuche zur Herstellung von Sulfarseniten des Bleis.* Das Zusammenschmelzen von Schwefelblei und Arsentrisulfid erfolgte im Rose'schen Tiegel im H_2S-Strome, während Chlorblei und Arsensulfid in der Retorte erhitzt wurden. *Steroklas*, $PbAs_2S_4$ ($D = 5{,}393$). Ein Product von derselben Zusammensetzung, aber anderen physikalischen Eigenschaften entstand beim Zusammenschmelzen von PbS und As_2S_3. *Dufrenoysit*, $Pb_2As_2S_5$, kann aus $2\,PbS$ und As_2S_3 bei

Vermeidung zu hoher Temperatur gewonnen werden. Stahlgraues, glänzendes Product ($D = 5{,}505$). *Tr.*

Paul Redenz. Ueber Antimonpentafluorid und einige seiner Doppelsalze mit organischen Basen [1]). — Verfasser hat vergeblich versucht, aus Antimonsäureanhydrid und sehr concentrirter Fluorwasserstoffsäure zu krystallisirtem Antimonpentafluorid zu gelangen. Die einzigen Krystalle, die Verfasser bei dieser Umsetzung erhielt und analysirte, entsprachen der Formel $SbFl_3 + 3HFl$, doch waren auch diese sehr unbeständig. Verfasser hat ferner mit fabrikmäfsig dargestellter Antimonpentafluoridlösung und organischen Basen Doppelsalze dargestellt. Wenn man beispielsweise eine Lösung von Pyridin in verdünnter Salzsäure nach Zusatz von Antimonpentafluoridlösung freiwillig verdunsten läfst, so bilden sich erst Nadeln, dann schliefslich Rhomboëder von *Antimonpentafluorid-Pyridinchlorhydrat*. Das in Nadeln krystallisirende Doppelsalz entspricht der Formel $SbFl_5 . C_5H_5N . HCl$ und schmilzt bei 176 bis 177°, während dem in Rhomboëdern abgeschiedenen, bei 180° schmelzenden Salze die Formel $2SbFl_5 . 5C_5H_5N . HCl$ zukommt. In analoger Weise erhält man *Antimonpentafluorid-Picolinchlorhydrat*, $SbFl_5 . C_6H_7N . HCl$, in glänzenden Nadeln vom Schmelzp. 117°. *Antimonpentafluorid-Chinolinchlorhydrat*, $SbFl_5 . C_9H_7N . HCl$, bildet feine, weifse, seidenglänzende Nädelchen, die bei 200° schmelzen. *Antimonpentafluorid-p-Toluidinchlorhydrat.* Verfasser erhielt zwei solche Doppelsalze, von denen das eine der Formel $2SbFl_5 . 5(C_7H_7NH_2HCl)$ entspricht, in Nadeln krystallisirt und beim Erwärmen sich leicht zersetzt. Das andere, in Blättchen krystallisirende, bei 232° schmelzende Doppelsalz hat die Zusammensetzung $2SbFl_5 . 7(C_7H_7NH_2 . HCl)$. *Antimonpentafluorid-Chininchlorhydrat*, $SbFl_5 . C_{20}H_{24}N_2O_2 . HCl$, bildet citronengelbe Krystalle vom Schmelzp. 213 bis 214°. Versuche, Doppelsalze mit Collidin, Nicotin und Coniin zu erhalten, hatten nicht den gewünschten Erfolg. *Tr.*

Kitzing. Analyse von Schwefelantimon [2]). — Zur Bestimmung des Gesammtschwefels hat Verfasser 0,5 g der bei 105 bis 110° getrockneten Substanz mit 5 g Weinsäure vermischt, dann einige Cubikcentimeter verdünnte und schliefslich ebenso viel concentrirte Salpetersäure hinzugefügt und nach 24stündigem Stehen im bedeckten Becherglase einige Cubikcentimeter Brom zugegeben und hat das Ganze dann wiederum über Nacht stehen lassen. Sollte nach dieser Zeit noch etwas nicht oxydirter Schwefel vor-

[1]) Arch. Pharm. 236, 263—277. — [2]) Zeitschr. öffentl. Chem. 4, 830—833.

handen sein, so wird etwas Jod hinzugesetzt. Ist schliesslich völlige Lösung des Schwefels eingetreten, so wird nach wiederholtem Verdünnen mit Wasser das Brom durch Erwärmen entfernt und das Ganze endlich zur Trockne verdampft. Zur Beseitigung der Salpetersäure wird der Rückstand wiederholt mit Salzsäure abgedampft, schliesslich in Salzsäure aufgenommen, mit weinsäurehaltigem Wasser die Lösung versetzt und die Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt. Zur Bestimmung des freien Schwefels, dessen Menge in einzelnen Proben bis zu 20 Proc. sich ergab, wurden 10 g des bei 105 bis 110° getrockneten Goldschwefels im Soxhlet mit wasserfreiem Aether extrahirt und der Aetherrückstand gewogen. Theilweise war es nöthig, 30 Stunden zu extrahiren. Zur Antimonbestimmung dienten 0,2 g Substanz. Dieselbe wurde wie oben behandelt, das Antimon als Sb_2S_3 gefällt und in bekannter Weise in Sb_2O_4 übergeführt. Die Feuchtigkeit wurde durch Trocknen der Probe bei 105 bis 110° ermittelt und die wasserlöslichen Substanzen ergaben sich durch Digeriren von einigen Grammen Substanz mit heissem Wasser, Abdampfen der wässerigen Lösung und Wägen des Trockenrückstandes. *Tr.*

Pouget. Ueber die Alkalisulfantimonite [1]). — Verfasser hat Antimonsulfür auf Natrium- bezw. Ammoniumonosulfid reagiren lassen. Läfst man die Lösung von Sb_2S_3 in Na_2S im Vacuum verdunsten, so erhält man neben einem schwarzen Oxydationsproduct zwei Arten von farblosen Krystallen, unter denen sich das normale Na_3SbS_3 befindet. Rein gewinnt man dieses *normale Natriumsulfantimonit*, wenn man alle Operationen in einer Wasserstoffatmosphäre ausführt. Das Salz bildet Krystallnadeln von der Zusammensetzung $SbS_3Na_3 + 9H_2O$, wird sehr leicht oxydirt, und seine gelbe Lösung geht an der Luft sehr rasch in Sulfantimoniat über, das in Tetraëdern krystallisirt. Beim Concentriren einer solchen Lösung in der Wärme oder im Vacuum bildet sich neben dem Sulfantimoniat eine schwarze Substanz von der Formel $Sb_4S_9Na_6 = 2Sb_2S_3 + 3Na_2S$. Während Kaliumpyrosulfantimonit beim Verdunsten einer mit Sb_2S_3 gesättigten K_2S-Lösung in der Kälte entsteht, gelang eine analoge Umsetzung mit Schwefelnatrium nicht, es blieb die Bildung des Pyrosulfantimonites aus und war nur das Sulfantimoniat entstanden. Concentrirt man eine solche Lösung in der Wärme, so bleibt Orthosulfantimoniat in Lösung und *Metasulfantimonit*, SbS_2Na, fällt als schwarzes Pulver aus. Wird eine verdünnte Lösung im Vacuum eingeengt, so entstehen rothe,

[1]) Compt. rend. **126**, 1144—1145.

kleine Krystalle von $Sb_4S_7Na_2 + 2H_2O$ neben tetraëdrischen Krystallen. Behandelt man Sb_2S_3 mit einer concentrirten Lösung von Schwefelammon (3 Mol), so tritt nur theilweise Lösung ein, während der Rückstand sich in eine voluminöse Masse von kleinen, gelbgrünen Krystallen verwandelt. Die Lösung enthält das *normale Ammoniumsulfantimonit*, $SbS_3(NH_4)_3$, das auf Alkoholzusatz als weifses, krystallinisches Pulver ausfällt. Die gelben Krystalle bilden *Ammoniummetasulfantimonit*, SbS_2NH_4, welches an der Luft oder durch Wärme oder durch überschüssiges Wasser in kleine, rothe Krystalle von der Formel $Sb_4S_7(NH_4)_2$, übergeht. *Tr.*

Pouget. Ueber die Sulfantimonite der alkalischen Erden[1]. — Bei der Einwirkung von Baryumsulfhydratlösung auf Schwefelantimon in der Wärme entsteht *Baryumorthosulfantimonit*, $Sb_2S_6Ba_3 + 8H_2O$. Man erhält dieses Salz entweder in gelben oder weifsen Krystallen. Geschieht die genannte Umsetzung in der Kälte, so resultirt eine graugrüne, krystallinische Masse von *Baryumpyrosulfantimonit*, $Sb_2S_5Ba_2 + 8H_2O$, wenn Schwefelbaryum nicht im Ueberschufs vorhanden ist, andernfalls erhält man eine Mischung von Ortho- und Pyrosalz. Obige Salze gehen durch Einwirkung von Wasser in gelbbraunes $Sb_4S_9Ba_3 + 10H_2O$ über. Aus einer Lösung von Sb_2S_3 in $Sr(SH)_2$ (3 Mol) erhält man beim Abkühlen weifse Krystalle von *Strontiumorthosulfantimonit*, $Sb_2S_6Sr_3 + 10H_2O$. Beim Einengen der Mutterlauge im Vacuum bilden sich gelbe bezw. braune, kleine Krystalle von *Strontiumpyrosulfantimonit*, $Sb_2S_5Sr_2 + 15H_2O$. Fügt man Kalk zu einer Calciumsulfhydratlösung und behandelt mit der klaren Flüssigkeit Schwefelantimon, so löst sich letzteres in der Wärme leicht auf und beim Einengen im Vacuum erhält man farblose Krystalle von *Calciumpyrosulfantimonit*, $Sb_2S_5Ca_2 + 15H_2O$. Die Darstellung eines Orthosalzes gelang nicht in der Wärme, da Calciumsulfhydratlösungen in der Wärme sich zum Hydroxysulfid des Calciums umsetzen. *Tr.*

August Gutmann. Ueber Antimonalkalimetallsulfate[2]. — Versuche des Verfassers zeigen, dafs Antimon zur Bildung von Sulfatdoppelsalzen von der Formel $(SO_4)_2Me_{III}Me_I$ befähigt ist. Dargestellt sind folgende drei Salze. *Antimonkaliumsulfat*, $(SO_4)_2SbK$. Man löst Kaliumsulfat (10 g) in concentrirter Schwefelsäure (30 g) und fügt zu der kochend heifsen Lösung etwa 5 g Antimonoxyd. Beim langsamen Erkalten scheidet sich dann das Salz in kleinen, sechsseitigen, perlmutterglänzenden Blättchen ab. *Antimonnatriumsulfat*, $(SO_4)_2SbNa$. Kleine, schuppige Krystalle, analog dem

---

[1]) Compt. rend. 126, 1792—1793. — [2]) Arch. Pharm. 236, 477—479.

vorigen Salze bereitet. *Antimonammoniumsulfat*, $(SO_4)_2Sb(NH_4)$. Grofse, fettglänzende, irisirende Blätter. Die Ausbeute an genannten Salzen ist gering, da die Temperatur, bei der sich die Doppelsalze allein auszuscheiden beginnen, nur wenig über der liegt, bei welcher das saure Alkalimetallsulfat auskrystallisirt. *Tr.*

Wismuth. Vanadin.

H. Buisson. Durchsichtigkeit von Wismuth in einem magnetischen Felde [1]). — In der elektromagnetischen Theorie des Lichtes steht die Durchsichtigkeit der Körper im Zusammenhange mit dem elektrischen Widerstande. Der Absorptionscoëfficient ist proportional der Quadratwurzel der Leitfähigkeit. Versuche, die in dieser Hinsicht ausgeführt sind, zeigten jedoch, dafs die Metalle im Allgemeinen viel durchsichtiger sind, als man nach dieser Theorie erwarten sollte. Um nun festzustellen, ob eine Veränderung der Leitfähigkeit beim Wismuth die Durchsichtigkeit in dem angedeuteten Sinne modificire, hat Verfasser sich der Vermehrung des Widerstandes bedient, den das genannte Metall in einem magnetischen Felde zeigt, konnte jedoch bei wechselndem Widerstand keine Veränderung in der Intensität des durch das Metall gegangenen Lichtes feststellen. *Tr.*

Louis Perrot. Ueber die elektromotorischen, thermo-elektrischen Kräfte im krystallisirten Wismuth [2]). — Diese Kraft ist im Maximum, wenn der thermo-elektrische Strom das Wismuth perpendikular zur Hauptspaltfläche durchläuft, im Minimum, wenn der Strom parallel dazu kreist. Verfasser hat nun die elektromotorischen Kräfte in Beziehung zum Kupfer gemessen. Die elektromotorische Kraft nimmt bei den Löthstellen zu, wenn die Temperatur sich von 10 bis 100° vermehrt. Im einen Falle wurden die Messungen so ausgeführt, dafs die Berührungsflächen parallel zur Hauptspaltfläche, im anderen Falle senkrecht zur Spaltfläche lagen. Für die letzteren ist die Vermehrung der elektromotorischen Kraft gröfser als für die ersteren, und das Verhältnifs dieser elektromotorischen Kräfte, $\parallel : \perp$, vermindert sich in dem Mafse, wie die Temperatur zunimmt. *Tr.*

Polacci. Eine neue Wismuthreaction [3]). — Verfasser hat beobachtet, dafs, wenn man Wismuth oder eine Verbindung des-

[1]) Compt. rend. 126, 462—463. — [2]) Daselbst, S. 1194—1197; Arch. phys. nat. [4] 6, 105—120, 229—256. — [3]) Gazz. chim. ital. 28, I, 391—393; Pharm. Post 31, 509.

selben eine Zeit lang Bromdämpfen aussetzt, man mit diesem Präparat in der Bunsenflamme eine deutliche Grünfärbung erhält. Betupft man das Wismuthpräparat mit rauchender Salzsäure und bringt es dann in die Flamme, so erhält man die gleiche Färbung. Jodverbindungen, Oxyde, sowie alle anderen Wismuthpräparate zeigen diese Reaction nicht, nur Wismuthoxychlorür giebt eine vorübergehende Färbung. Die grüne Flamme des Wismuths unterscheidet sich von der des Kupfers, Bors und Thalliums dadurch, dafs, wenn man die Wismuthchlorverbindung mit dem unteren Theile der Bunsenflamme in Berührung bringt, der untere Theil der Flamme reingrün, der obere blaugrün und die äufserste Spitze bläulichweifs erscheint, was von einer allmählichen Oxydation des Chlorwismuths herrührt. *Tr.*

L. Vanino und F. Treubert. Ueber eine neue Bestimmung des Wismuths [1]). — Folgende genaue und bequeme Methode schlagen Verfasser vor. Die schwach saure Wismuthsalzlösung erwärmt man mit Formalin und einem starken Ueberschufs von 10 proc. Natronlauge unter Umrühren auf dem Wasserbade, bis die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit klar geworden ist; dann erhitzt man schliefslich nach abermaligem Zusatz von Formalin und Alkali wenige Minuten über freier Flamme und sammelt dann nach wiederholtem Decantiren und Auskochen mit Wasser das metallische Wismuth auf einem gewogenen Filter oder im Goochtiegel. Selbstverständlich läfst sich diese Methode auch zur Trennung des Wismuths von anderen Metallen verwerthen. *Tr.*

O. Spindler. Beitrag zur volumetrischen Bestimmung des Wismuths [2]). — Das Verfahren beruht auf der Fällung des Wismuths als $BiOCl$ und Rücktitriren des in Lösung gebliebenen Chlors. Man setzt deshalb Nitrat in Chlorid um, bindet die Salpetersäure an Alkali, so dafs kein basisches Nitrat ausfallen kann. Zur Ausführung der Methode verfährt man in folgender Weise. Die chlorfreie Lösung des Nitrats resp. eine Ausschüttelung des basischen chlorfreien Salzes mit Wasser wird mit Normal-Kalilauge versetzt und erwärmt, bis vollständige Umsetzung zu $Bi(OH)_3$ eingetreten ist. Der Alkaliüberschufs wird mit Normal-Salzsäure unter Zusatz von Phenolphtaleïn zurücktitrirt. Den Niederschlag löst man alsdann in einer gemessenen Menge einer genau titrirten Salzsäure (ca. 25 Proc.), hält den Kolben bis zur

[1]) Ber. 31, 1303. — [2]) Schweiz. Wochenschr. Pharm. 36, 326—328, 333—335.

Auflösung verschlossen, fügt schlieſslich 10 ccm einer Normal-Chlorammonlösung hinzu und titrirt die überschüssige Säure mit Normallauge zurück, wobei Fällung des BiOCl stattfindet. Man bringt hierauf die Phenolphtaleïnfärbung durch einen Tropfen Essigsäure zum Verschwinden, füllt in einem Maſskolben dann bis zur Marke auf und titrirt im Filtrat das Chlor mittelst Silbernitrat. Ist die oben erwähnte Normallauge nicht chlorfrei, so wird der Chlorgehalt derselben vorher ermittelt und in Rechnung gebracht. Die Methode wurde vorläufig nur am Wismuthsubnitrat geprüft und ergab hier zufriedenstellende Werthe. — Das Verfahren wurde auch auf organische Wismuthpräparate, insbesondere auf das basische Salicylat sowie Dermatol ausgedehnt, indem vorher die organische Substanz mittelst Salpeter verbrannt wurde. Zu diesem Zwecke wurde ein eiserner Tiegel mit einer Schicht chlorfreien Salpeters beschickt, auf diesen kommt die Mischung des Wismuthpräparates mit der drei- bis vierfachen Menge chlorfreier Soda, die wiederum mit einer dünnen Schicht Salpeter bedeckt wird. Der Tiegel wird verschlossen über der Flamme erhitzt und die Schmelze, welche Bi_2O_3 enthält, mit Wasser aufgeweicht. Die an der Tiegelwandung festhaftenden Partikelchen reibt man mit etwas grobkörnigem Salpeter los. Man erhält so einen compacten Niederschlag, läſst ihn absitzen und gieſst die überstehende Lösung durch ein kleines Faltenfilter. Durch mehrmalige Wiederholung werden die Salze leicht entfernt und der möglichst von der Flüssigkeit getrennte Bodensatz schlieſslich in wenig starker Salpetersäure gelöst. Nach vollständiger Lösung giebt man Kalilauge, deren Chlorgehalt man vorher ermittelt hat, bis zur alkalischen Reaction hinzu, löst nach kurzem Stehen den Niederschlag durch Zusatz einer genau gemessenen Menge titrirter Salzsäure auf, giebt das Filter in die saure Flüssigkeit, neutralisirt die Säure, füllt auf und titrirt einen gemessenen Theil des Filtrates mit $AgNO_3$. Der ursprünglich vom Verfasser vorgeschriebene Zusatz von Chlorammon ist unnöthig. Beim Wismuthbenzoat muſs man die Mischung des Salzes mit Soda in kleinen Antheilen in den geschmolzenen Salpeter eintragen, da, wollte man, wie oben angegeben, arbeiten, heftige Explosion eintreten würde. Beim Airol (jodirtes Gallat) und Xeroform (Tribromphenolwismuth) ist auf den Halogengehalt besonders Rücksicht zu nehmen. Jod und Brom finden sich in der Schmelze; diese muſs so lange aufgeweicht und ausgewaschen werden, bis die Halogene sich nicht mehr im Waschwasser nachweisen lassen. *Tr.*

Edmond Sohet. Wismuthoxyjodid[1]). — Das Oxyjodid, welches ein ziegelrothes, mehr oder weniger braunes Pulver darstellt, besteht aus kleinen, cubischen Krystallen und hat als Ersatz von Wismuthsubnitrat und Jodoform Verwendung in der Medicin gefunden. Verfasser führt weiter nichts als drei verschiedene Verfahren an, die zur Darstellung des Oxyjodides dienen können, von denen er das sogenannte englische Verfahren als das beste empfiehlt. Dasselbe besteht darin, dafs man eine sehr verdünnte, salpetersaure Lösung von Wismuthsubnitrat mit Jodkalium versetzt. *Tr.*

O. Spindler. Quantitative Bestimmung des Jods in den Wismuthjodiden[2]). — Die abgewogene Substanz wird im Scheidetrichter mit wenig Wasser angeschüttelt und durch Zusatz einer starken Eisenchloridlösung in Lösung gebracht. Das ausgeschiedene Jod wird dann wiederholt mit einigen Cubikcentimetern Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroformauszüge werden in einem gut verschliefsbaren Gefäfse, in dem sich wenig Wasser befindet, welches das mitgerissene Eisenchlorid aufnehmen soll, gesammelt. Man giefst nach vollendetem Ausschütteln wiederholt Wasser auf und ab, ohne dabei umzuschütteln und fährt damit so lange fort, bis in dem Wasser weder Färbung noch Trübung wahrzunehmen ist. Alsdann giebt man von Neuem etwa 20 ccm Wasser und etwas Jodkalium hinzu und titrirt nach kräftigem Umschütteln unter Zusatz von Stärkelösung das Jod mittelst Thiosulfat. Käufliches und vom Verfasser nach der Vorschrift von E. Schmidt selbst bereitetes BiJ_3 und $BiOJ$ wurden nach dieser Methode analysirt. Das käufliche ziegelrothe Wismuthoxyjodid und das nach E. Schmidt hergestellte, äufserlich gleiche Präparat zeigten ganz verschiedene Zusammensetzung. *Tr.*

L. Vanino und F. Treubert. Ueber Wismuthoxydul[3]). — Verfasser kritisiren die in den Lehrbüchern befindlichen Angaben über das genannte Oxydul. Aus Controlversuchen ergiebt sich, dafs die Angabe von Thomson: „Wismuth gehe beim Schmelzen in sein Oxydul über“, auf einem Irrthum beruht, da das hierbei entstehende Reactionsproduct ein Gemenge von Metall und Oxyd darstellt. Als Verfasser die zweite Methode, nach der durch Einwirkung von alkalischer Zinnchlorürlösung auf Wismuthsalz das Wismuthoxydul entstehen soll, nachprüften, fanden sie, dafs bei Einwirkung von einem Ueberschufs von alkalischer Zinnchlorür-

---

[1]) J. Pharm. Chim. [6] 8, 127—128. — [2]) Schweiz. Wochenschr. Pharm. 36, 421—423. — [3]) Ber. 31, 1113—1118.

lösung auf Wismuthsalze kein Oxydul, sondern elementares Wismuth entsteht, ein Procefs, der in der folgenden Gleichung seine Erklärung findet: $Bi_2O_3 + 3Sn(ONa)_2 = 2Bi + 3Na_2SnO_3$. Verfasser glauben deshalb, dafs das allgemein für Wismuthoxydul gehaltene Product nichts anderes als ein Gemenge von metallischem Wismuth und Wismuthmetahydrat ist. Die in der Literatur vorgebrachten Argumente für die Existenz eines Oxyduls, nämlich die Eigenschaft, auf trockenem Wege Salze zu bilden, sowie die Indifferenz gegen Quecksilber halten Verfasser nicht für mafsgebend. *Tr.*

L. Vanino und F. Treubert. Ueber Wismuthoxydul[1]). — Verfasser bringen im Anschlufs an ihre obige Arbeit den experimentellen Beweis, dafs unter allen Verhältnissen bei der Einwirkung von alkalischer Zinnchlorürlösung auf Wismuthsalze Wismuth entsteht. Wendet man, wie es Schneider und Schiff gethan haben, nur den dritten Theil des Zinnchlorürs, der zur vollständigen Ausfällung des Wismuths als Metall nothwendig ist, an, so ergaben die Analysen, dafs auch nur der dritte Theil an Wismuth ausfällt, während das Uebrige durch das Alkali als Metahydrat bezw. basisches Salz abgeschieden wird. Verfasser geben dann eine Erklärung für die verschiedenen, in der Literatur als Wismuthoxydul beschriebenen Reactionsproducte, sie zeigen z. B., dafs Hugo Schiff ein Gemenge von 1 Thl. Wismuth und 2 Thln. Wismuthoxyd, das genau 1 Thl. Wismuth auf 1 Thl. Sauerstoff enthielt, bei seinen Versuchen erhalten mufste. Die Angabe Schiff's, dafs Quecksilber aus dem sogenannten Oxydul kein Wismuth aufnimmt, ist kein Argument für die Existenz des Wismuthoxyduls, da sich ein Gemenge von feinpulverigem, frisch gefälltem Wismuth und der doppelten Menge ebenfalls sehr fein pulverisirten Oxyds beim Schütteln mit Quecksilber analog verhält. Auch andere Reductionsmittel, wie unterphosphorige Säure, hydroschweflige Säure, Formaldehyd u. s. w. bilden aus Wismuthsalzen kein Oxydul. *Tr.*

R. Schneider. Ueber das Wismuthoxydul[2]). — Verfasser, der vor etwa 45 Jahren die Existenz von Wismuthoxydul, BiO, nachgewiesen hat, wendet sich gegen Vanino und Treubert[3]), welche behaupten, dafs bei der Einwirkung von alkalischer Zinnchlorürlösung auf Wismuthsalz nicht (BiO), sondern ein Gemenge von metallischem Wismuth und Bi_2O_3 entstehe. Vanino und

[1]) Ber. 31, 2267—2272. — [2]) J. pr. Chem. [2] 58, 562—576. — [3]) Vorstehende Referate.

Treubert haben die schwach saure, titrirte Wismuthlösung langsam und vorsichtig der Gesammtmenge der alkalischen Zinnchlorürlösung hinzugefügt. In jedem Zeitpunkte der Fällung war nun bei diesem von den genannten Autoren eingeschlagenen Verfahren Zinnchlorür im Ueberschufs vorhanden und im ersten Drittel der Reaction mufste metallisches Wismuth abgeschieden werden gemäfs der Gleichung: $Bi_2O_3 + 3SnO = 2Bi + 3SnO_2$. War dann alles Zinnchlorür oxydirt, so konnte dann selbstverständlich nur noch Wismuthhydroxyd zur Abscheidung gelangen. Hiermit erklärt sich auch, dafs Vanino und Treubert ein Gemisch von metallischem Wismuth und Wismuthoxyd erhielten. Dieser Weg ist aber gerade entgegengesetzt dem, den Verfasser seiner Zeit bei der Bereitung von BiO eingeschlagen hatte. Verfasser findet es daher befremdend, warum die genannten Autoren zur Controle dieser Frage nicht einfach genau nach seinem Verfahren gearbeitet haben. Auch lasse sich mit dem Mikroskop leicht die Frage, ob ein Gemenge oder ein einheitlicher Körper vorliege, entscheiden. Hätten die genannten Autoren einmal reines BiO mit einem Gemenge unter dem Mikroskop verglichen, so würden sie wohl selbst nicht an die Möglichkeit einer Verwechselung beider Stoffe gedacht haben. *Tr.*

U. Antony u. G. Gigli. Ueber die hydrolytische Zersetzung von Wismuthnitrat [1]. — Verfasser haben die Einwirkung des Wassers auf neutrales Wismuthnitrat studirt. Sie zeigen, dafs, wenn 1 Thl. Wismuthnitrat mit 50000 Thln. Wasser zusammenkommt, die Flüssigkeit kein Wismuthsalz mehr gelöst enthält. In einer früheren Mittheilung ist auch die Einwirkung von Wasser auf Ferrinitrat untersucht worden und dabei ergab sich, dafs, wenn man bei 15 bis 18° auf 1 Thl. dieses Salzes 80000 Thle. Wasser einwirken läfst, die Flüssigkeit kein Eisensalz mehr gelöst enthält. Verfasser berechnen nun die Menge des Wassers in Beziehung zum Molekulargewicht und kommen dann zu folgenden, annähernd gleichen Resultaten:

auf 1 Mol. $Bi(NO_3)_3$ (392,1) = 19605000,
auf 1 Mol. $Fe(NO_3)_3$ (241,0) = 19280000.

Aus diesen Zahlen schliefsen Verfasser, dafs zur hydrolytischen Zersetzung für je 1 Mol. beider Salze dieselbe Wassermenge nöthig ist und damit stehe im Einklang die Thatsache, dafs die Energie einer Säure gegenüber verschiedenen Basen unabhängig ist von der Natur der Base. *Tr.*

[1] Gazz. chim. ital. 28, I, 245—249.

Hermann Thoms. Ueber die Zusammensetzung und Prüfung des Wismuthsubnitrats des deutschen Arzneibuches[1]). — Das deutsche Arzneibuch giebt für dieses Präparat eine auf das Genaueste formulirte Vorschrift zur Darstellung. Diese Vorschrift führt, wie aus Versuchen des Verfassers sich ergiebt, zu einem Präparate von constanter Zusammensetzung ($4 BiONO_3 + BiOOH + 4 H_2O$ bezw. $3 H_2O$). Verfasser ist nun der Meinung, dafs die vom Arzneibuch zur Prüfung dieses Präparates gegebenen Vorschriften unzulänglich seien. Die Grenzen für den Procentgehalt an Wismuthoxyd (79 bis 82) seien entschieden zu weit gezogen. Ferner gebe eine Wasserbestimmung kein richtiges Resultat, da beim Trocknen bei 120° einerseits nicht alles Wasser, andererseits aber schon Salpetersäure sich verflüchtige. Verfasser hat in einer Reihe verschiedener Präparate gefunden, dafs der Salpetersäuregehalt sich zwischen den Grenzen 14,31 und 15,39 Proc. N_2O_5 bewegt, es dürfte sich deshalb zur Feststellung der vorschriftsmäfsigen Bereitungsweise eines Wismuthsubnitrats die Angabe einer Salpetersäurebestimmung im Arzneibuche empfehlen. Dieses läfst sich aber auf titrimetrischem Wege feststellen und Verfasser schlägt deshalb zur Prüfung für das Präparat für das Arzneibuch folgende Fassung vor: Beim Glühen hinterlasse es 79 bis 80,5 Bi_2O_3. Werden 2 g mit einigen Cubikcentimetern Wasser angeschüttelt und mit 10 ccm N.KOH unter öfterem Umschwenken einige Minuten in Berührung gelassen, so dürfen nach dem Auffüllen auf 100 ccm 50 ccm der geklärten Flüssigkeit nicht weniger als 2,1 und nicht mehr als 2,4 ccm Normal-Salzsäure zur Sättigung verbrauchen. *Tr.*

B. Hasselberg. Ueber das Vorkommen des Vanads in den skandinavischen Rutilarten[2]). — Zur Untersuchung des Titanspectrums diente Rutil. Es ergab sich bei der spectroskopischen Prüfung des Vanadins, dafs einige bisher dem Titan zugeschriebene Linien von Vanadium herrühren. Es konnte so die Anwesenheit von Vanadium in einem norwegischen und in einem schwedischen Rutil erkannt werden. Im letztgenannten Mineral war auch Chrom zugegen. *Tr.*

W. F. Hillebrand. Volumetrische Bestimmung von Vanadium bei Anwesenheit von geringen Mengen Chrom mit besonderer Berücksichtigung der Analyse von Gesteinen und Erzen[3]). —

[1]) Ber. deutsch. pharm. Ges. **8**, 119—124. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. **18**, 85; Ref. a. Bihang till. Vet. Ak. Handl. **22**, I, Nr. 7. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. **20**, 461—467.

Wenn Chrom und Vanadium zusammen vorliegen und das Chrom, wie an anderer Stelle[1]) mitgetheilt ist, colorimetrisch bestimmt worden ist, so kann man in einigen Fällen das Vanadium direct titrimetrisch ermitteln, ohne es vorher von dem Chrom zu trennen, vorausgesetzt, dafs die Menge des Chroms einen gewissen Betrag nicht überschreitet. Ist das Chrom bestimmt, so fügt man Schwefelsäure zur Lösung, leitet einige Zeit SO_2 ein, treibt den Ueberschufs von SO_2 aus, indem man erhitzt und einen raschen CO_2-Strom durch die Flüssigkeit leitet, läfst dann auf 70 bis 80° abkühlen und titrirt schliefslich mit einer sehr verdünnten Kaliumpermanganatlösung das Vanadium. Ist nun die Menge des Chroms zu hoch, so mufs eine Correction eintreten, da Chromoxyd durch Permanganat zu Chromtrioxyd oxydirt wird. Man fügt dann zu einer gleichen Menge Chromsulfatlösung, die annähernd denselben Gehalt hat an Chrom, wie die zu untersuchende Substanzlösung, Permanganat in der Hitze und bringt dann die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Permanganat in Abrechnung. Unter Berücksichtigung dieser Correction lassen sich selbst noch bei 30 mg Chromoxyd 1 oder 2 mg Pentoxyd des Vanadiums genau ermitteln. Ist neben Vanadium und Chrom Molybdän oder Arsen zugegen, so führt die Methode nicht zum Ziele. Arsen läfst sich aber vorher durch H_2S beseitigen. Auch bei Gesteinen und Erzen läfst sich, wie Verfasser durch Beleganalysen beweist, diese Methode verwenden, doch müssen Kieselsäure, Mangan, Aluminium u. s. w. entfernt werden. *Tr.*

James Locke und Gaston H. Edwards. Ueber einige Verbindungen von dreiwerthigem Vanadium[2]). — Verfasser gingen bei ihren Untersuchungen von dem leicht oxydirbaren Vanadihydroxyd aus, das durch ein Alkali gefällt wurde, nachdem das Pentoxyd mit Natriumamalgam reducirt war. Um das Hydroxyd vor der Oxydation zu schützen, wurden alle Operationen bei Darstellung dieses Präparates in einem besonderen Apparate in einer Wasserstoffatmosphäre ausgeführt. In analoger Weise wurden auch die Vanadisalze bereitet. *Vanadiumtrichlorid*, $VCl_3 + 6H_2O$. Dieses schon von Halberstadt[3]) beschriebene Salz bildet sich, wenn man die salzsaure Lösung des Hydroxyds im Vacuumexsiccator zur Trockne dunstet. Es besteht aus grünen, sehr hygroskopischen Prismen. Mit Chlorkalium scheint aus dem genannten Chlorid das in grünen Krystallen sich ausscheidende

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 20, 454. — [2]) Amer. Chem. J. 20, 594—606. — [3]) Ber. 15, 1619.

Kaliumvanadichlorid, $KVCl_4$, zu entstehen. *Vanadiumbromid*, $VBr_3 + 6H_2O$, ist ähnlich dem Chlorid und löst sich in Alkohol und Aether mit grüner Farbe. Ein Jodid konnte nicht erhalten werden. *Kaliumvanadicyanid*, $K_3V(CN)_6$. Zur Darstellung dieses Salzes wurde das wasserfreie Vanadiumtrichlorid in möglichst wenig Wasser gelöst, schwach mit Salzsäure angesäuert und die Lösung dann zu einer concentrirten Cyankaliumlösung gefügt. Ein Ueberschufs von Cyankalium ist nöthig, da man sonst keine klare Lösung erhält. Das Salz wird schliefslich mit Alkohol zur Abscheidung gebracht und bildet rhombische, hell scharlachrothe Krystalle, die in Wasser löslich, in Alkohol unlöslich sind. Die wässerige Lösung ist nicht beständig; etwas haltbarer ist sie, wenn sie Cyankalium enthält. Das Salz bildet ein weiteres Glied zur Reihe der complexen Cyanverbindungen von der Formel $K_3M(CN)_6$. Die wässerige Lösung giebt Fällungen mit Eisenoxydul, Cadmium, Kupfer, Nickel und Mangansalzen, während sie auf Silber- und Quecksilbersalze reducirend wirkt. *Kaliumvanadisulfocyanat*, $K_3V(CNS)_6 + 4H_2O$, wird aus Vanadiumchlorid und einer alkoholischen Rhodankaliumlösung als dunkelrother, fast schwarzer, krystallinischer Körper erhalten, der in Wasser und Alkohol löslich und nur in Anwesenheit von überschüssigem Rhodankalium beständig ist. *Tr.*

James Locke. Ueber die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Vanadate [1]. — Als Verfasser Natriumorthovanadat, Na_3VO_4, in einem in einem Verbrennungsrohr befindlichen Porcellanschiffchen im H_2S-Strom auf 500 bis 700° erhitzte, erhielt er ein *Sulfovanadat* von der Formel Na_3VOS_3, das sich mit dem von Krüfs schon beschriebenen Salze identisch erwies. Die Umsetzung erfolgt gemäfs der Gleichung: $Na_3VO_4 + 3H_2S = Na_3VOS_3 + 3H_2O$. In analoger Weise entstand aus Natriumpyrovanadat, $Na_4V_2O_7$, ein bis jetzt noch nicht bekanntes Salz von der Formel $Na_4V_2O_2S_5$. Letzteres schmilzt leicht zu einer dunkeln, braunrothen Flüssigkeit und erstarrt beim Abkühlen wieder zu einer krystallinischen Masse, die in ihrem Aussehen dem Kaliumpermanganat gleicht. Erhitzt man das Salz unter Luftzutritt, so entzündet es sich und liefert SO_2 und Natriumhypovanadat. Das Salz ist sehr hygroskopisch; in Wasser löst es sich zu einer purpurrothen Flüssigkeit, die Schwefelwasserstoff abgiebt, sich rasch in ihrer Farbe ändert und schliefslich farblos wird, indem Natriumvanadat entsteht. Die aus dem Salze frei gemachte Säure

[1] Amer. Chem. J. 20, 373—376.

erwies sich als kein einheitlicher Körper. Analoge Versuche, welche die Darstellung von Sulfovanadaten der Schwermetalle bezweckten, führten beim Bleivanadat, $Pb_2V_2O_7$, anscheinend zu einem Producte $Pb_2V_2O_5S_2$. *Tr.*

Anton Scheuer. Ueber übervanadinsaure Salze[1]). — In der Einleitung zu dieser Arbeit bespricht Verfasser zunächst die Farbenreactionen, welche durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf saure Lösungen der Alkalisalze der Chromsäure, Molybdänsäure, Vanadinsäure und Titansäure entstehen. Die ähnlichen Wirkungen des Wasserstoffsuperoxyds auf die angeführten Salze veranlafsten den Verfasser, die Frage zu entscheiden, ob bei der Einwirkung von H_2O_2 auf Vanadinverbindungen Körper zu erhalten seien, die den Permolybdaten entsprechen würden. Nach Werther war die Wasserstoffsuperoxydreaction für Vanadate sehr charakteristisch und ermöglichte sie sogar, Vanadinsalze neben Chromsalzen nachzuweisen, da beim Schütteln mit Aether die von den Chromaten herrührende blaue Färbung in den Aether eingeht, während die wässerige, die Vanadinsalze enthaltende Flüssigkeit eine schöne rothe Färbung erhält. Als eine solche rothe, wasserstoffsuperoxydhaltige, angesäuerte Vanadinlösung mit Chlorbaryum versetzt wurde, entstand ein schwerer, amorpher, gelber Niederschlag, der mit verdünnter Säure Sauerstoff abgab und, wie die Analyse zeigte, das Baryumsalz der Uebervanadinsäure darstellte. Zum Ausgangsmaterial für die Bereitung dieser übervanadinsauren Salze diente das käufliche Ammoniummetavanadat, dessen gesättigte Lösung in schwefelsäurefreiem Wasserstoffsuperoxydwasser (30 bis 33 Vol.-Proc.), mit Chlorbaryum versetzt, das Baryumpervanadat lieferte. Zur Entfernung des Chlorammons wäscht man mit schwefelsäurefreiem H_2O_2 und trocknet das Salz schliefslich bei gewöhnlicher Temperatur über Chlorcalcium. Das gelbe, amorphe *Baryumpervanadat*, $Ba(VO_4)_2$, wurde in der Weise analysirt, dafs das leicht abspaltbare Sauerstoffatom des Salzes gasometrisch im Lunge'schen Nitrometer bestimmt wurde. Zum Zersetzen diente verdünnte Schwefelsäure; das gebildete Baryumsulfat wurde gleichfalls quantitativ ermittelt und die im Filtrat enthaltene freie Vanadinsäure nach der Methode von Gerland[2]) (Ber. 1877, S. 1513—1517) durch Permanganat titrimetrisch bestimmt. *Kaliumpervanadat*, KVO_4, entsteht, wenn man Kaliummetavanadat (erhalten aus Ammonsalz durch Aetzkali) in schwefelsäurehaltigem H_2O_2 löst und das Pervanadat

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 16, 284—304. — [2]) JB. f. 1877, S. 1057.

dann mit Alkohol ausfällt. Es bildet einen leichten, mikrokrystallinischen Niederschlag. *Natriumpervanadat*, $NaVO_4$, wird analog dem Kaliumsalz dargestellt und bildet einen sehr leicht Sauerstoff abgebenden, mikrokrystallinischen Körper. *Ammoniumpervanadat*, $(NH_4)VO_4$, entsteht als gelber, flockiger Niederschlag beim Ausfällen einer gesättigten Ammoniummetavanadatlösung in H_2O_2 mit Alkohol. *Lithiumpervanadat*, $LiVO_4$, gelber, flockiger Niederschlag, analog dem Kaliumsalze dargestellt. *Strontiumpervanadat*, $Sr(VO_4)_2$. Aus Ammoniumpervanadat und Chlorstrontium als gelber, flockiger Niederschlag gewonnen. Das Salz scheidet sich erst nach einigem Stehen ab. Will man es durch Alkohol ausfällen, so gelangt man zu einem schön krystallisirten, ziegelrothen Salze, dem Strontiumtetravanadat, $SrV_4O_{11} + 9H_2O$. *Calciumpervanadat*, $Ca(VO_4)_2$. Gelber, mikrokrystallinischer Niederschlag beim Ausfällen mit Alkohol. *Bleipervanadat*, $Pb(VO_4)_2$, wird als gelber, schwerer, amorpher Niederschlag beim Versetzen von Ammoniumpervanadat mit Bleiacetat erhalten. *Silberpervanadat*, $AgVO_4$. Analog dem Bleisalz dargestellt, bildet es einen gelbbraunen Niederschlag. *Cadmiumpervanadat*, $Cd(VO_4)_2$. Gelber, mikrokrystallinischer Niederschlag. Die Gewinnung der freien Uebervanadinsäure gelang nur unvollständig. Das oben erwähnte *Strontiumtetravanadat*, $SrV_4O_{11} + 9H_2O$, scheidet sich auf Alkoholzusatz aus dem Filtrat des Strontiumpervanadatniederschlages in orangegelben, rhombischen Blättchen bezw. ziegelrothen Krystallen aus (vgl. oben). Zum Schlufs beschreibt Verfasser noch *Calciumvanadat*, $Ca(VO_3)_2 + 3H_2O$ (hellgelbe Nadeln), sowie *Manganvanadat*, $Mn(VO_3)_2$, welch letzteres Verfasser in rothbraunen, sechsseitigen Plättchen erhielt. *Tr.*

Kohlenstoff.

J. Friedländer. Herstellung von Diamanten in Silicaten[1]. — Das Vorkommen der Kimberleydiamanten im Olivin kann die Hypothese von Moissan, nach der sich die Diamanten im gluthflüssigen Eisenkern der Erde gebildet haben, nicht erklären. Verfasser ist der Ansicht, dafs die Silicate selbst im geschmolzenen Zustande Kohlenstoff aufzulösen vermögen und beim Erkalten unter Druck diesen als Diamanten wieder abscheiden. Der Versuch unterstützt diese Ansicht, indem ein Schmelzflufs $(FeMg)_2SiO_4$, welcher die Bestandtheile des Olivins enthält, im Knallgasgebläse

[1] Naturw. Rundsch. 13, 279.

oder im elektrischen Ofen Kohlenstoff auflöst und beim Erkalten Diamanten, wenn auch nur von äufserst geringem Umfang, ausscheidet. *Op.*

F. J. Bergmann. Verfahren zur Darstellung von Graphit. [D. R.-P. Nr. 96427 [1]).] — Man erhitzt Acetylen in einem geschlossenen Apparat mit der entsprechenden Menge einer wässerigen Lösung von Wasserstoffsuperoxyd auf etwa 150° und etwa 5 Atm. Druck. Es bilden sich Graphit und Wasser, welche Stoffe durch Filtration von einander getrennt werden können. Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung: $C_2H_2 + H_2O_2 = C_2 + 2H_2O$. An Stelle des Acetylens läfst sich auch ein Carbid verwenden. *Op.*

Berthelot. Ueber die Reaction zwischen Schwefelsäure und Kohle bei niederer Temperatur [2]). — Bei gewöhnlicher Temperatur greift die Schwefelsäure weder Graphit, noch gereinigte Retorten- oder Holzkohle an. Bei 100° giebt letztere Spuren von schwefliger Säure und Kohlendioxyd, Retortenkohle färbt die Säure nur leicht braun, während Graphit ganz intact bleibt. *Fl.*

G. Dickson und T. H. Easterfield. Notiz über die Oxydation von Holzkohle durch Salpetersäure [3]). — Gut gebrannte Holzkohle wird durch 24 stündiges Kochen mit rauchender Salpetersäure vollständig gelöst. Aus dieser Lösung scheidet sich beim Verdünnen mit Wasser eine schwarze, amorphe Substanz ab, während Mellithsäure neben nicht krystallisirten Säuren in Lösung bleibt. Die amorphe Substanz, dem „Mellogen“ von Bartoli und Papasogli ähnlich, löst sich leicht in Alkali und wird durch Kaliumpermanganat zu Mellithsäure und Oxalsäure oxydirt. Im Gegensatz zur Steinkohle erhält man aus Holzkohle, wenn man mit rauchender Salpetersäure kocht, zur kochenden Lösung Kaliumchlorat giebt und die als Baryumsalz gefällten Säuren in das Ammonsalz verwandelt, etwa 25 Proc. des Gewichtes der Holzkohle an krystallisirtem, mellithsaurem Ammon, und zwar unabhängig, ob der Wasserstoffgehalt der Kohle von 0,2 bis 2 Proc. schwankt. Die Oxydation der Holzkohle geht auch mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,1 vor sich; nach siebentägigem Kochen erhält man einen schwarzen, alkalischen Schlamm, in dem sich Mellithsäure, aber keine Oxalsäure nachweisen läfst. *Fl.*

Alfred Coehn. Elektrolytische Herstellung leitender Niederschläge von Kohlenstoff und kohlenstoffhaltigen Körpern. [D. R.-P. Nr. 98008 [4]).] — Bei der Verwendung von Anoden aus Kohlen in

[1]) Patentbl. 14, 270. — [2]) Ann. chim. phys. [7] 14, 206—207. — [3]) Chem. News 78, 21. — [4]) Patentbl. 19, 516.

solchen Elektrolyten, in welchen Sauerstoff am positiven Pol abgeschieden wird, tritt eine Lösung von Kohlenstoff ein. Dieser läfst sich auf der Kathode elektrolytisch niederschlagen, z. B. zum Schutz der Metalle gegen atmosphärische Einflüsse, zu decorativen Zwecken u. s. w. Als Elektrolyt verwendet man beispielsweise Schwefelsäure mit mehr oder weniger Wasser. Danach richten sich die anzuwendenden Stromspannungen und Dichten, sowie die innezuhaltenden Temperaturen. *Op.*

Ferdinand Fischer. Die chemische Technologie der Brennstoffe. I. Chemischer Theil. Mit in den Text eingedruckten Abbildungen. 8⁰. X und 647 Seiten. Braunschweig 1897. Friedr. Vieweg u. Sohn. Preis 18 Mark. — Die Regelung des technisch wichtigsten chemischen Processes, der Feuerung, liegt fast vollständig in den Händen von Nichtchemikern. Es kann aber nicht ausbleiben, dafs sich die Feuerungstechniker eine vertieftere chemische Ausbildung verschaffen müssen, und dafs auch Chemiker selbst diesem Zweige der Technik eine erhöhte Aufmerksamkeit werden schenken müssen. Schon die immer mehr an Bedeutung zunehmende Fabrikation und Verwendung von Heiz- und Kraftgasen nöthigt hierzu. Unter den Chemikern, die sich speciell mit Feuerungstechnik beschäftigt haben, nimmt der Verfasser eine führende Stellung ein und das Buch, das hier vorliegt, ist vorzüglich geeignet, Chemiker und Ingenieure in dieses Arbeitsgebiet einzuführen und sie mit den chemischen und technischen Vorgängen und den Untersuchungsmethoden vertraut zu machen. Der vorliegende erste Theil behandelt eingehend und mit Hülfe vieler ausgezeichneter Figuren die Untersuchungsmethoden, insbesondere die Wärmemessung (wohl besser die Temperaturmessung), die Lichtmessung, die Untersuchung der Brennstoffe einschliefslich Calorimeter, der atmosphärischen Luft, des Feuergases und des Leuchtgases. Sodann wird ein ausführlicher geschichtlicher und statistischer Ueberblick über die festen Brennstoffe, insbesondere die Steinkohlen, gebracht. Es folgt die Kohlenchemie unter Anführung zahlreicher Analysen und Quellenangaben, sowie die Besprechung der Kohlenbildung und der Selbstentzündung. Die Besprechung der Kokerei, der Herstellung der Heizgase und der Gasfeuerungen wird ein folgender Band bringen. *Bdl.*

F. Haber. Ueber die Berechnung von Nutzeffect und Heizwerthverlust [1]). — Zur Berechnung des Nutzeffectes von Feuerungen legt man nach Bunte anstatt der Gewichte der Verbrennungs-

[1]) Chem. Centr. 69, II, 456—457 (aus J. f. Gasbel. 40).

producte besser ihre Volume zu Grunde. Die Bestimmung des Heizwerthes des Leuchtgases erfolgt im Calorimeter von Junkers. Hierbei wird der Heizwerth auf dampfförmiges Wasser als Verbrennungsproduct bezogen. Von diesem ermittelten Heizwerth wird die Verdampfungswärme des gesammten Condenswassers abgezogen, das aus dem seitlichen Ansatzrohr des Calorimeters fliefst. Weiter sind noch nöthig die Werthe des Volumens von Kohlensäure und Wasserdampf, die bei der Verbrennung von 1 cbm entstehen. Durch Explosion einer Gasprobe wird die Kohlensäure direct bestimmt. Zur Bestimmung des Wasserdampfes mifst man mittelst des Bunte'schen Rauchgastrichters in dem Abgase Kolensäure und Sauerstoff und erhält den Stickstoff als Differenz. Zieht man für je 20,9 ccm gefundenen Sauerstoff 79,1 ccm Stickstoff vom Gesammtstickstoff ab, so erhält man einen Ueberschufs von Stickstoff. Diesem entsprechen $^{20,9}/_{79,1}$ Thle. verbrauchter Sauerstoff, von denen ein der gefundenen Kohlensäure gleiches Volumen zur Verbrennung des Kohlenstoffs verbraucht wurde, während der Rest die Wasserbildung bei der Verbrennung ergiebt. Weiter mufs man noch den Temperaturunterschied zwischen den Gasen bei ihrem Eintritt in den Ofen und bei ihrem Austritt aus demselben bestimmen. Die Berechnung des Nutzeffectes ist dann folgende: Aus der im Rauchgas gefundenen Kohlensäure erhält man die Menge des verbrannten Leuchtgases und die Menge des entstandenen Wasserdampfes. Aus der Zusammensetzung des Rauchgases ergiebt sich seine mittlere specifische Wärme und aus dieser sowie der Verbrennungswärme berechnet sich die Temperatur, die Rauchgase ohne Wärmeabgabe haben müfsten. Das Verhältnifs der wirklichen Temperaturerhöhung zur berechneten ergiebt die abgehende Wärme in Procenten und die Differenz gegen 100 die Wärmeausnutzung. *Op.*

W. Carrick Anderson und James Roberts. Einige chemische Eigenschaften schottischer Kohle [1]. — Kohle, welche sich zur Koksfabrikation eignet, und Kesselkohle lassen sich durch chemische Elementaranalyse nicht unterscheiden. Auch giebt es Kohle, die beim Glühen im Platintiegel zusammenbäckt und doch keine Kokskohle ist. Um dieser Frage systematisch nahe zu treten, bestimmen die Verfasser den „caking index", d. h. diejenige Menge weifsen Sand, welche man zu 1 g staubförmiger Kohle im Höchstfall zusetzen darf, ohne das Zusammenbacken zu verhindern. Dieser „caking index" wird in der natürlichen Kohle, sowohl nach

[1] Chem. Soc. Ind. J. 17, 1013—1021.

Behandlung mit Pottaschelösung, d. h. nach Verseifung vorhandener harzartiger Bestandtheile, als auch nach Erhitzung der Kohle auf 300 bis 305° bestimmt. Daraus ergiebt sich, der caking index ist kein sicheres Merkmal für die Brauchbarkeit der Kohle als Kokskohle; die harzartigen Substanzen machen wohl einen Theil der Fähigkeit zusammenzubacken aus, sind aber in wirklicher Kokskohle von nebensächlicher Bedeutung. Besseren Aufschlufs giebt die Oxydation der Kohle mit Salpetersäure. Indem nämlich die resultirende Carbonsäure für alle untersuchten Kohlen dieselbe Zusammensetzung hat, indem ferner zwar die Gewichtsverluste beim Erhitzen auf 300° bei den verschiedenen Kohlen sehr verschieden sind, trotzdem aber auch die so erhitzten Kohlen eine Carbonsäure von demselben Stickstoff- und Schwefelgehalt geben, wie vor dem Erhitzen, so folgt daraus, dafs der Grund zu der gröfseren oder geringeren Schmelzbarkeit der Kohlen in dem gröfseren oder geringeren Gehalt an einem stickstoff- und schwefelfreien Körper liegt, welcher vor der Verflüchtigung schmilzt und die Kohle zum Zusammenbacken bringt. Wahrscheinlich beruht die verschiedene Zusammensetzung der Kohlen verschiedener Striche, bezw. der Fund gröfserer Mengen Kokskohle an dem einen und Kesselkohle an dem anderen Ort auf der verschiedenen Zusammensetzung der die Kohle in letzter Instanz vorbereitenden Pflanzenvegetation an Kohlehydraten. *Fl.*

L. Campredon. Chemische Untersuchung der Brennstoffe [1]). — Bei Lagerung der Steinkohlen tritt eine Gewichtszunahme unter Bildung von Ulminsäure und ähnlichen Producten ein. Frische Steinkohle giebt mit 50proc. Kalilauge gekocht keine Färbung, während durch Oxydation veränderte die Lösung bräunt. Salzsäure scheidet dann aus der Lösung braune Flocken von Ulminsäure ab. *Bdl.*

W. A. Noyes, O. B. Dudley und W. F. Hillebrand. Vorläufiger Bericht des Comités für Kohlenanalysen [2]). — Enthält genaue Vorschriften, die für Amerika allgemeine Geltung haben sollen, 1. über die Probenziehung, über Bestimmung von 2. Wasser, 3. flüchtiger organischer Substanz, 4. Asche, 5. festem Kohlenstoff, 6. Schwefel. Es werden ferner alle aufgestofsenen Fragen bezüglich dieser Bestimmungen meist an der Hand von Experimentalreihen besprochen; schliefslich wird die Bitte ausgesprochen, auch die Berechnung und Angaben der Resultate und Methoden einheitlich nach demselben System vorzunehmen. *Fl.*

---

[1]) Rev. Chim. anal. appl. 6, 87—94, 98—103. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 20, 281—285.

C. Eg. Bertrand. Erste allgemeine Schlüsse über die Humuskohle [1]). — Die mineralogisch und geologisch sehr interessanten Ausführungen des Verfassers beschäftigen sich mit der Entstehung der sogenannten Humuskohle, ihrem Verhältnifs zum bituminösen Schiefer einerseits und den anderen organischen Kohlenarten andererseits. *Fl.*

Oscar Simmersbach. Ueber den Schwefelgehalt des Koks [2]). — Die Höhe des Schwefelgehalts im Koks hängt ab von dem Schwefelgehalt der Steinkohle, der chemischen Zusammensetzung der Steinkohlenmasse und von dem Löschen des Koks nach der Steinkohlenverkohlung. Der Schwefel der Steinkohle stammt meist von Schwefelkies her. Schwefel in Form von Sulfaten enthält die Kohle nur wenig, dagegen beträchtliche Mengen in organischer Bindung. Der in der Kohle vorhandene Schwefelkies wird im Koksofen zersetzt, wobei nach der Gleichung $2 FeS_2 = Fe_2S_3 + S$ ein Viertel des Gesammtschwefels entweicht. Je höher die Koksausbeute ist, desto mehr Schwefel wird bei der Zersetzung des Schwefelkieses frei. Die Eisenoxydverbindungen, welche in der Kohle vorhanden sind, werden im Koksofen leicht zu metallischem Eisen reducirt, das den frei gewordenen Schwefel in Form von FeS bindet. Aehnlich wirken Magnesia und Kalk. Der Schwefelgehalt des Koks wird sich daher, wenn auch im Ofen bedeutende Schwefelmengen frei geworden sind, im Koks doch sehr hoch stellen, wenn die Steinkohlenasche grofse Mengen Eisen u. s. w. aufweist. Die Entschwefelung beim Löschen der Kokskuchen durch Bildung von Schwefelwasserstoff ist gering, weil die Structur des Koks, insbesondere bei dichten Koksmarken, sowie das rasche Abkühlen dies verhindern. Der Schwefelgehalt des Koks ist im Hochofen deswegen gefährlich, weil der Koksschwefel fast unversehrt bis vor die Formen gelangt, während der Schwefel der Erze schon in höheren Zonen frei wird. Ist ein genügender Kalksteinzuschlag vorhanden, so wirkt der Koksschwefel wenig schädlich. Aus dem Koksschwefel bildet sich schweflige Säure, die sich mit Eisen und FeS vereinigt. Das FeS soll mit Fe_4C unter Bildung von Schwefelkohlenstoff reagiren, der mit dem Kalkstein CaS bildet. Das Calciumsulfid ist im Eisenbade unlöslich und geht in die Schlacke. *Op.*

J. Früh. Gasausströmungen im Rheinthal oberhalb des Bodensees [3]). — Verfasser macht Mittheilung von Sumpfgasausströmungen,

---

[1]) Compt. rend. 126, 767—769, 822—825. — [2]) Stahl und Eisen 18, 18—21. — [3]) Jahrb. f. Mineral. 1897, II, S. 474.

die in Hatlerthal bei Dornbirn zu Tage treten. Diese sowie andere in der Nähe ausströmende Gase stammen aus der Zersetzung der Cellulose von angehäuften Pflanzenresten. *Op.*

H. Couriot und J. Meunier. Untersuchungen über die Entzündung explosiver Gasgemische durch elektrische Ströme [1]. — Es wird gezeigt, dafs elektrisch glühende Drähte schlagende Wetter nicht entzünden, dafs dagegen Oeffnungsfunken sehr gefährlich sind. *Bs.*

H. Couriot und J. Meunier. Ueber die Explosion schlagender Wetter durch den elektrischen Funken [2]. — Im Verfolg der vorstehenden Untersuchung wird gezeigt, dafs die Explosion durch einen Oeffnungsfunken sich unterdrücken läfst, falls man die zu trennenden Punkte anderweitig durch einen genügend kleinen Widerstand mit einander verbunden hat. *Bs.*

H. Couriot und J. Meunier. Ueber den Einflufs der Selbstinduction auf die Explosion schlagender Wetter unter dem Einflufs des elektrischen Funkens [3]. — Da jede Steigerung der Selbstinduction die Oeffnungsfunken explosionsgefährlicher macht, suchen die Verfasser hier nach möglichster Vermeidung von Selbstinductionen resp. Unschädlichmachung derselben. *Bs.*

Gasentwickler mit Materialzuführung unter Luftabschlufs, insbesondere für Acetylen [4]. — Der Apparat besteht aus einer dreihalsigen Woolf'schen Flasche, welche im Boden einen Ablafshahn hat. Der eine Tubulus enthält eingeschliffen einen Scheidetrichter, dessen Röhre bis auf den Boden des Apparates reicht. Der zweite Tubulus eine Röhre mit Zuführungshahn für das Carbid, der in jeder Stellung geschlossen ist, so dafs keine Luft in den Apparat gelangen kann. Der dritte Tubulus enthält die Gasableitungsröhre. Der Apparat ist gesetzlich geschützt und wird von F. A. Kühnlenz in Frauenwald in Thür. hergestellt. *B.*

J. L. C. Eckelt. Phosphorwasserstofffeststellung [5]. — Der Apparat dient zum Nachweis von Phosphorwasserstoff im Acetylengas und besteht aus einem Glascylinder, der oben zugeschmolzen ist und unten durch einen doppelt durchbohrten Stopfen mit Zuleitungs- und Ableitungsröhre des Gases verschlossen ist. In der Mitte des Cylinders befindet sich eine dünne Stange, welche als Träger des Apparates auf einem eisernen Fufse steht. Die Stange ist oben gespalten und umgebogen und dient zur Befestigung von

[1] Compt. rend. 126, 750—753. — [2] Daselbst, S. 901—904. — [3] Daselbst, S. 1134—1136. — [4] Chemikerzeit. 22, 603—604. — [5] Zeitschr. angew. Chem. 1898, S. 811.

Silbernitratpapierstreifen, die durch Phosphorwasserstoff geschwärzt werden. Zur Beseitigung von Schwefelwasserstoff schaltet man vor denselben noch ein Gefäfs mit Alkali- oder Erdalkalihydrat. Der Apparat wird von Kaehler und Martini in Berlin geliefert. *B.*

Henri Moissan. Neue Methode zur Darstellung von Carbiden durch Einwirkung von Calciumcarbid auf die Oxyde [1]). — Dieselbe Arbeit ist bereits in den Compt. rend. **125**, 839—844, erschienen [2]). *Fl.*

Henri Moissan. Ueber die Bedingungen der Bildung von Alkalicarbiden, Erdalkalicarbiden und Magnesiumcarbid [3]). — Von oben genannten Carbiden entsteht keines durch die gewöhnliche Methode der Erhitzung des Carbonats mit Kohle im elektrischen Ofen. Dies ist auch sofort erklärlich, wenn man das Verhalten der Carbide beim Erhitzen beobachtet. Alle zerfallen schon bei weit niedrigeren Temperaturen, als im elektrischen Ofen herrschen, in Metall und Kohlenstoff. Dagegen wirkt gasförmiges Acetylen auf metallisches Kalium unter Bildung von Kaliumacetylen, KHC_2, ein, ein weifsliches, in Wasser unter Acetylenbildung zersetzliches Pulver. Die entsprechende ähnliche Natriumverbindung entsteht erst im Einschlufsrohr, in der Kälte nur sehr langsam; bei weiterem Erhitzen zerfällt sie in flüssigen Kohlenwasserstoff, Acetylen und die Verbindung C_2Na_2. Bei Rothgluth ist auch diese nicht mehr beständig. Bei immer höheren Temperaturen zersetzen sich der Reihe nach Lithium-, Calcium- und Magnesiumcarbid. Dieses letztere wird in unreinem Zustande beim Erhitzen von Magnesiumpulver mit Acetylen erhalten. *Fl.*

Gin und Leleux. Ueber die Dissociation der Baryum- und Mangancarbide [4]). — Verfasser hat schon früher ebenso wie Moissan beobachtet, dafs Calciumcarbid bei höheren Temperaturen des elektrischen Ofens dissociirt. Sie haben diesbezüglich auch das Verhalten der Carbide des Baryums und Mangans in Untersuchung gezogen. Um eine genügend hohe Temperatur zu erzielen, wurde ein Strom von 15 Amp. pro Quadratcentimeter und einer Spannung von 35 Volt angewendet. Unter diesen Umständen konnte die Dissociation des Baryum- und Mangancarbids unter Verflüchtigung des Metalls und Abscheidung von Graphit beobachtet werden. Die Dissociationstemperatur des Baryum-

[1]) Bull. soc. chim. [3] 19, 870—875. — [2]) JB. f. 1897, S. 653. — [3]) Bull. soc. chim. [3] **19**, 865—870; Compt. rend. **126**, 307—308. — [4]) Compt. rend. **126**, 749—750.

carbids ist niedriger als die des Mangancarbids; doch bleiben die Temperaturen in beiden Fällen unterhalb jener, bei welcher eine Verflüchtigung des Kohlenstoffs stattfinden kann. *Dz.*

H. Bunte. Ueber die neuere Entwickelung der Flammenbeleuchtung[1]). — In einem auf Anregung des Vorstandes der Deutschen chemischen Gesellschaft in einer ihrer Sitzungen gehaltenen Vortrag giebt Verfasser eine Uebersicht über die Fortschritte der Gasbeleuchtung, die den Fortschritten des elektrischen Lichtes immer gleichen Schritt zu halten gezwungen war. So gipfelt der Vortrag in der näheren Beschreibung der Entstehung und Verbesserung des Glühlichtes. Nach Meinung des Verfassers verdankt der Strumpf seine Helligkeit den hohen Temperaturen. Diese hinwiederum werden erreicht durch die plötzliche und vollständige Verbrennung des Gases, welche durch die katalytischen Eigenschaften des ganz fein vertheilten Cers herbeigeführt wird. Das Thorium ist nur der Träger des Katalysators Cer und bewirkt gerade durch seine vollständige Indifferenz das Zustandekommen von Maximaltemperaturen. Die Strümpfe bestehen aus 99 Proc. Thor und 1 Proc. Cer. Die neuesten Verbesserungen beruhen alle darauf, noch mehr Luft einzusaugen, weil der gewöhnliche Bunsenbrenner die Flammen wohl entleuchtet, aber zur vollkommenen Verbrennung lange nicht genug Luft mitführt. Das Acetylen dürfte für viele Zwecke, z. B. Beleuchtung von Eisenbahnwagen — in Verbindung mit Fettgas — zweckdienlich sein, das Auerlicht aber trotz seiner grofsen Leuchtkraft nicht verdrängen können, weil es zu explosiv ist. *Fl.*

H. Bunte. Bemerkungen über die Theorie des Gasglühlichtes mit Demonstrationen[2]). — Die Arbeit (Vortrag auf der Hauptversammlung des Vereins Deutscher Chemiker zu Darmstadt) deckt sich inhaltlich mit dem Vortrag des Verfassers in der Deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin (s. vorstehendes Referat). *Fl.*

G. P. Drofsbach. Zur Theorie des Gasglühlichtes[3]). — Entgegen der Ansicht von Bunte, nach der das Thoroxydskelett nur der Träger des katalytisch wirkenden Ceroxyds ist, beruht nach dem Verfasser die Wirkung des Ceroxyds darauf, dafs es die Thoroxydmoleküle zu einer günstigen Resonnanz mit den Schwingungen der Flammengase abstimmt. Verfasser hat die Wirkung der Oxyde mit möglichst reinen Substanzen untersucht

[1]) Ber. 31, 5—25. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1898, S. 844—845. — [3]) Jahrb. f. Gasbel. 41, 352.

und gefunden, dafs die Leuchtkraft bei 0,9 Proc. Cergehalt ihr Maximum erreicht. Dafs das Thoroxyd hierbei eine wesentliche Rolle spielt, wird durch den Umstand bewiesen, dafs andere Körper an seiner Stelle wirkungslos bleiben. Da das aus dem Sulfat erhaltene dichte Thoroxyd ebenso wirksam ist wie das aus Nitrat erhaltene, das viel voluminöser ist, so kann die Oberflächenbeschaffenheit nicht von Bedeutung sein. — Hierauf entgegnet Bunte, dafs nach seiner Ansicht nur die hohe Temperatur die Ursache des intensiven Leuchtens sei. *Op.*

R. Fritzsche. Colorimetrische Rauchdichtebestimmung [1]). — Für die Technik ist folgendes einfache Verfahren genau genug und schnell auszuführen. Ein bestimmtes Volumen Rauchgase wurde durch ein weites in den Schornstein hineinragendes Glasrohr und ein Röhrchen, welches den Asbestfilterröhrchen zur Zuckerbestimmung gleicht und einen Cellulosestopfen trägt, mit bestimmter Geschwindigkeit mittelst Aspirator hindurchgesaugt. Dann wird die oberste schwarze Celluloseschicht mittelst Pincette abgehoben, mit dem Rest der Cellulose die Wände der Röhrchen sauber abgeputzt und schliefslich die ganze Cellulose in einer weithalsigen, ca. 300 ccm fassenden Stöpselflasche mit 200 ccm Wasser übergossen. Die Farbe der durchgeschüttelten Flüssigkeit wird mit einer Vergleichsflüssigkeit, welche auf dieselbe Menge Wasser und Cellulose langsam steigende Mengen Rufs enthält, verglichen und das Resultat daraus berechnet. *Fl.*

L. Staudenmaier. Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure [2]). — Die bisher vorgeschlagenen Methoden zur Herstellung der Graphitsäure leiden alle an dem Umstande, dafs die Mischung bis zur Explosionstemperatur der Chlorsäure erwärmt werden mufs; sie sind daher wegen ihrer Gefährlichkeit für gröfsere Mengen nicht zu verwenden. Verfasser hat deshalb Versuche mit anderen Oxydationsmitteln angestellt und schreibt selbst zum Schlufs: „Das Ergebnifs der vorliegenden Abhandlung ist nun in Kürze folgendes: Fein vertheilter Ceylongraphit geht bei Behandlung mit einer geeigneten Mischung von Schwefelsäure, Salpetersäure und chlorsaurem Kalium schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr schnell in ein grünes Product über, das mit einer geringen Menge von Uebermangansäure sofort in gelbe Graphitsäure überführbar ist. Da keine Erwärmung der Chlorsäure enthaltenden Mischung stattfindet, kann man ohne Gefahr mit verhältnifsmäfsig grofser Substanzmenge arbeiten". *Fl.*

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 37, 92—94. — [2]) Ber. 31, 1481—1487.

Berthelot. Chemische Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung. Oxyde von Kohlenstoff mit Stickstoff. Gasförmige Systeme [1]). — Kohlenoxyd und Kohlendioxyd werden theils für sich allein, theils mit mehr oder weniger Wasserstoff, theils noch dazu mit Stickstoff gemischt, der dunklen elektrischen Entladung ausgesetzt. Aus der Zusammensetzung der restirenden Gase und dem allgemeinen Verhalten der Condensationsproducte wird deren Natur annähernd bestimmt. Zu genaueren Untersuchungen reicht die gefundene Menge nicht aus. Daraus zieht Verfasser nun folgende Schlufsfolgerungen: 1. Kohlenoxyd allein giebt Kohlendioxyd und ein Suboxyd der Formel C_4O_3; Kohlendioxyd allein ein Perkohlensäureanhydrid und ein Suboxyd. 2. Beide Oxyde geben mit Wasserstoff in genügender Menge kohlehydratähnliche Körper durch Condensation des zunächst entstandenen Formaldehyds. Diese Reaction ist der physiologischen Entstehung derselben Körper im Blatte der Pflanzen zu vergleichen. 3. Bei ungenügendem Wasserstoff enthält man höher oxydirte Substanzen desselben Typus. 4. Mit Stickstoff geben die Oxyde, falls nicht ein Ueberschufs vorhanden, Körper der Formeln $(COH_3N)_n$ oder $(COH_3N)_n - m H_2O$; also Körper der Harnsäure- oder Xanthinreihe. Sind die Oxyde im Ueberschufs, so erhält man höhere Oxydationsformeln derselben Reihe oder Ureïde. 5. Entsteht bei der Reaction Wasser, so findet man stets Ammoniumnitrit, das normale Product der Fixirung von Stickstoff durch Wasser. Der Fall tritt nur bei Kohlendioxyd ein. *Fl.*

Berthelot. Ueber die chemischen Gleichgewichte zwischen den Oxyden des Kohlenstoffs und dem Wasserstoff [2]). — Verfasser verwahrt sich gegen eine Berechnung dieses Gleichgewichtes durch mathematische Formeln, die von der Existenz von Kohlendioxyd und Wasserstoff bezw. Kohle ausgehen. In Wirklichkeit reagiren bei der fraglichen Temperatur diese beiden Körper gar nicht allein auf einander. Vielmehr ist Kohlendioxyd dissociirt nach der Formel $n CO_2 = CO + O + (n-1) CO_2$, der freie Sauerstoff bildet dann mit elementarem Kohlenstoff Kohlenoxyd, mit Wasserstoff Wasser. Diese Körper bleiben aber auch nicht unangegriffen, sondern Kohlenoxyd zerfällt etwa nach der Gleichung $n CO + (n-2) CO + CO_2 + C$; Wasser nach der Gleichung $m H_2O = (m-\gamma) H_2O + \gamma (H_2 + O)$. Manchmal scheidet sich aber aus Kohlenoxyd gar kein elementarer Kohlenstoff aus und doch bildet sich Kohlensäure. Augenscheinlich sind also Suboxyde entstanden.

[1]) Compt. rend. 126, 609—616. — [2]) Ann. chim. phys. [7] 14, 170.

Alle diese Veränderungen erleiden die reagirenden Bestandtheile jeder für sich allein auf Rothgluth erhitzt. Wie kann also da von einem mathematisch zu berechnenden Gleichgewicht bei einer Reaction zwischen diesen Körpern bezw. ihren vielerlei Dissociationsgebilden die Rede sein! *Fl.*

H. Luggin. Ein Beitrag zur Theorie des Wassergasprocesses [1]). — Verfasser weist auf die theoretischen Beziehungen zwischen der Temperatur des Generators und der quantitativen Zusammensetzung des entweichenden Generatorgases hin. Aus der Hoitsemaschen Arbeit über das Gleichgewicht $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ ergiebt sich, dafs die Gleichgewichtsconstante von 0 bis 2825° zunimmt und von 2825° an wieder zu fallen beginnt. Er bespricht dann noch die Horstmnn'schen Arbeiten über explosive Gasgemische und zum Schlufs die Anwendung der Hoitsema'schen Theorie auf den Wassergasprocefs. *Op.*

Schattenstroh. Ueber das Verhalten der gebräuchlichen Parfümirungsmittel des Wassergases gegenüber der Bodenabsorption [2]). — Verfasser empfiehlt ebenso, wie man das Wassergas durch Mercaptan und Carbylamin wegen seiner Giftigkeit in Folge seines hohen Kohlenoxydgehaltes riechend gemacht hat, auch das Leuchtgas, das bei Rohrbrüchen u. s. w. leicht in bewohnte Räume eindringen kann, durch einen stärkeren Geruch kenntlich zu machen. Hierzu eignet sich nur das Mercaptan, nicht aber Carbylamin, weil dieses in den Bodenschichten leicht absorbirt wird. *Op.*

H. Le Chatelier und Boudouard. Ueber die Grenzen der Entflammbarkeit von Kohlenoxyd [3]). — Gemenge, die zwischen 15,9 und 74,5 Proc. Kohlenoxyd neben Luft enthalten, sind brennbar, d. h. in einer 40 mm weiten Röhre. Bei engeren Röhren nähern sich die Grenzzahlen und in einer Capillare von weniger als 2,3 mm Durchmesser ist kein Gemisch mehr brennbar. Ebenso fällt die Entflammbarkeit mit dem Druck. Unter 80 mm Druck hört sie auf. Die Temperatur erhöht natürlicher Weise die Grenzen. Doch mufs man durch schnelles Operiren die langsame Verbrennung unmöglich machen, sonst kommt man wie Roszkowsky zu entgegengesetzten Resultaten. Bei Gemischen von Methan und Leuchtgas, deren untere Entflammbarkeitsgrenzen nahe an einander liegen, läfst sich die untere Grenze nach der Formel $\frac{n}{N} + \frac{n_1}{N_1} = 1$

[1]) J. f. Gasbel. 41, 712—715; Ref. Chem. Centr. 69, II, 1295. — [2]) Hygien. Rundsch. 8, 817—819. — [3]) Compt. rend. 126, 1344—1347.

berechnen, wobei n und n_1 die proportionellen Antheile, N und N_1 die specifischen unteren Entflammbarkeitsgrenzen bedeuten. Dieselbe Formel ist anwendbar bei Gemischen von Kohlenoxyd mit Acetylen, nicht aber mit Wasserstoff, wo der Fehler bis 4 Proc. beträgt. *Fl.*

Ferdinand Jean. Mittel zur Erkennung von Kohlenoxyd in der Luft [1]). — An Stelle von Kaliumpermanganat, wie Marmet vorgeschlagen, benutzt man nach dem Verfasser zur Kohlenoxydabsorption sicherer eine Kupferchlorürlösung, die einen charakteristischen rothen Niederschlag giebt. *Op.*

E. Fink. Einwirkung von Kohlenoxyd auf Palladiumchlorür [2]). — Wird über Palladiumchlorür (Verfasser giebt eine genaue Darstellung an), das auf 260° erhitzt ist, Kohlenoxyd geleitet, so bedecken sich die kalten Wände des Gefäfses mit einem braunen Schlamm. Derselbe besteht aus mehreren Verbindungen, die sich durch verschiedene Löslichkeit in Tetrachlorkohlenstoff trennen lassen. Die leicht lösliche, braun gefärbte Verbindung giebt braune Nadeln der Formel $C_3O_3Pd_2Cl_4$, *Sesquicarbonylchloropalladit*, welche sich mit Wasser nach der Gleichung $C_3O_3Pd_2Cl_4 + 2H_2O = CO + 2CO_2 + Pd_2 + 4HCl$ zersetzen. Sesquicarbonylchloropalladit schmilzt bei 132° und giebt bei 263° Kohlenoxyd ab unter Bildung von *Monocarbonylchloropolladit*, $COPdCl_2$, welcher bei 197° schmilzt. Schwerer in Tetrachlorkohlenstoff löslich und daher erst aus dem letzten Auszug beim Kochen erhältlich ist das in weifsen Nadeln krystallisirende *Dicarbonylchloropalladit*, $C_2O_2PdCl_2$, das bei 142° schmilzt und bei 218° in Sesquicarbonylchloropalladit übergeht. Wasser wirkt auf die beiden anderen Carbonylverbindungen in derselben Weise ein, wie auf die Sesquiverbindung. *Fl.*

Potain und Drouin. Ueber die Anwendung von Palladiumchlorür zur Untersuchung der Luft auf kleine Mengen Kohlenoxyd und die Umwandlung dieses Gases in Kohlensäure bei gewöhnlicher Temperatur [3]). — Kohlenoxyd reagirt auf verdünnte Palladiumchlorürlösung unter Ausscheidung von Palladium und Bildung von Kohlensäure. Obwohl nun beim Durchleiten von Kohlenoxyd durch 10 ccm einer Lösung Palladiumchlorür von 1:10000 doch noch etwas Kohlenoxyd entweicht, kann man doch die Existenz von 1 ccm Kohlenoxyd in 10 Litern Luft nachweisen und annähernd quantitativ berechnen durch empirischen Farbenvergleich der ursprünglich gelben Palladiumchlorürlösung und

[1]) Ann. Chim. anal. appl. 3, 260—261; Ref. Chem. Centr. 69, II, 641. — [2]) Compt. rend. 126, 646—648. — [3]) Daselbst, S. 938—940.

der blasseren nach Einwirkung von Kohlenoxyd. Kohlenoxyd, mit Luft in geschlossener Flasche aufbewahrt, oxydirt sich auch bei gewöhnlicher Temperatur langsam, doch schreitet die Oxydation immer langsamer ihrem Ende zu, was Verfasser gerade dem Vorhandensein des Kohlendioxyds als Verzögerungsursache zuschreibt. Jedenfalls ist diese langsame Oxydation des Kohlenoxyds bei gewöhnlicher Temperatur der Grund, weshalb das Gas nur in der Nähe der Entstehungsstätten gefunden wird. *Fl.*

Maurice Nicloux. Chemische Bestimmung von auch nur spurenweise vorhandenem Kohlenoxyd in der Luft [1]. — Die bisherige Methode der Absorption durch Blut bezw. Hämoglobin ist gewissermafsen eine physiologische. Eine rein chemische Methode gründet sich auf die Thatsache, dafs wasserfreie Jodsäure bei 150° das Kohlenoxyd unter Jodentwickelung oxydirt. Das zu untersuchende Gas wird mit Hülfe Mariotte'scher Flaschen durch Reinigungsröhren gesogen, welche Schwefelwasserstoff und schweflige Säure, weil dieselbe Reaction gebend, entfernen, tritt dann, vom Wasser befreit, in eine U-Röhre, welche die mit Oelbad auf 150° erwärmte Jodsäure enthält, und giebt schliefslich das frei gemachte Jod an ein Will'sches, mit Kalilauge beschicktes Rohr ab. Darin wird das Jod colorimetrisch nach Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff nach der Rabourdin'schen Methode bestimmt. Die Menge Kohlenoxyd ergiebt sich nach der Gleichung $5CO + 2JO_3H = 5CO_2 + H_2O + J_2$. Die Methode giebt gut stimmende Resultate und gestattet, mit einem Maximalfehler von 10 Proc. Kohlenoxydmengen bis zu 1:50000 nachzuweisen. Vor dem eigentlichen Versuch mufs ein blinder Versuch gemacht werden, weil organische Staubtheilchen an den Rohren dieselbe Reaction auslösen. Reine Luft, Methan, Wasserstoff passiren die Jodsäure ohne jede Reaction. *Fl.*

Armand Gautier. Ueber die Bestimmung von verdünntem Kohlenoxyd in grofsen Mengen Luft [2] — Die Methode von Nicloux (vgl. vorstehendes Referat) benutzt Verfasser schon lange. Er hat sogar gefunden, dafs die Reaction schon bei 60° verläuft. Aber sie besitzt zwei Fehler; erstens wirken einige Kohlenwasserstoffe, speciell Acetylen, in derselben Weise, zweitens stören andere Kohlenwasserstoffe, wie Aethylen, die sich kaum oxydiren, die Reaction zwischen Kohlenoxyd und Jodsäure. Während Nicloux das freie Jod colorimetrisch bestimmt, hat es Verfasser

[1] Compt. rend. 126, 746—749; Ann. chim. phys. [7] 14, 565—574. —
[2] Compt. rend. 126, 793—795, 931—937.

früher auf Kupfer aufgefangen und gewogen und bestimmt jetzt die durch Oxydation entstandene Kohlensäure. *Fl.*

Armand Gautier. Methode zur Erkennung und Bestimmung von Kohlenoxyd in der Luft in Gegenwart kleiner Mengen von Kohlenwasserstoffen [1]). — Kohlenoxyd wird auch in Spuren von 1:20000 bis 30000 durch Oxydation mittelst Jodsäureanhydrid bei ca. 100° zu Kohlensäure oxydirt, worauf sich eine quantitative Bestimmung gründet (siehe vorstehendes Referat). Bequemer ist es noch, das durch dieselbe Reaction frei werdende Jod durch gleichfalls auf 100° erhitztes pulverisirtes Kupfer (durch Reduction gewonnen) absorbiren zu lassen. Die Röhre, die das Kupfer enthält, ist natürlich mit der, welche die Jodsäure enthält, ohne Kautschuk verbunden. Vorangehende Versuche haben bewiesen, dafs das in einer nur 18 cm langen Röhre befindliche Kupfer 15 mg Jod, welche aus 10 Liter Luft zur Entwickelung gelangen, so vollständig zu absorbiren vermag, dafs die in ein dahinter geschaltetes, mit Kalilauge beschicktes Gefäfs übergehende Menge Jod vernachlässigt werden kann. Die Gewichtszunahme des Kupfers in Milligrammen, multiplicirt mit 0,441, giebt die Kohlenoxydmenge in Cubikcentimetern (aus der Reactionsgleichung zu berechnen), jedoch mit einer Correction: Nämlich Kohlenwasserstoffe der Formeln C_nH_{2n} oder C_nH_{2n-2} geben dieselbe Reaction, also mufs man auch Kohlensäure und Wasser bestimmen. Daraus läfst sich dann approximativ der Antheil Jod berechnen, den die Kohlenwasserstoffe frei gemacht haben. *Fl.*

Armand Gautier. Einwirkung einiger Reagentien auf Kohlenoxyd in Rücksicht auf dessen quantitative Bestimmung in der Luft der Städte [2]). — In Anbetracht der grofsen Giftigkeit des Kohlenoxyds und der immer gröfser werdenden Production dieses Gases unternimmt Verfasser eine Versuchsreihe, um eine schnelle, exacte Bestimmung des Gases in der Luft ausführen zu können. Da es sich um grofse Verdünnungen handelt, ist die Kupferchlorürmethode nicht anwendbar. Die Einwirkung ammoniakalischer Silberlösung verläuft zu langsam. Durch Chromsäure auch in concentrirter Lösung wird die Oxydation nicht vollständig. Permanganat dagegen greift auch andere Gase, z. B. Acetylen, an. Jodsäure wirkt erst bei 60° rasch und vollständig ein; in der Kälte verläuft die Reaction zu langsam. Goldchlorür ist ein ausgezeichnetes qualitatives Reagens. Mit feuchtem Silberoxyd bildet Kohlenoxyd ein schwarzes Pulver der Formel Ag_4CO_3.

[1]) Compt. rend. 126, 1299—1305. — [2]) Daselbst, S. 871—875.

Dieses giebt mit verdünnter Essigsäure nur langsam seine Kohlensäure ab und zerfällt durch verdünnte Schwefelsäure nach der Gleichung $Ag_4CO_3 + H_2SO_4 = Ag_2SO_4 + Ag_2 + CO_2 + H_2O$. Feuchtes Quecksilberoxyd ist ohne Einflufs. *Fl.*

L. de Saint-Martin. Ueber die Bestimmung kleiner Mengen Kohlenoxyd in der Luft und in normalem Blut [1]). — Verfasser wendet sich einmal gegen die Behauptung von Gautier, dafs die Kohlenoxydbestimmung mittelst Kupferchlorür nicht exact sei (siehe vorstehendes Referat), zweitens gegen Desprez und Nicloux [2]), welche eine Vermehrung des Kohlenoxyds im Blut von Thieren gefunden haben, welche in Chloroformatmosphäre gewesen sind. Gegenüber dem ersteren hebt er hervor, dafs die Contraction durch Explosion des Gasgemisches für Kohlenoxyd allein nur $^1/_2$, für Kohlenwasserstoffe aber $^3/_4$ betrage und er neben der Kohlensäurebestimmung auch die Contraction in Betracht ziehe. Letzteren gegenüber weist er nach, dafs Thiere aus Stadtställen normaler Weise Kohlenoxyd im Blut hätten, dafs sich dieses aber nur nachweisen lasse, wenn man das Blut zweimal im Vacuum erschöpfe, einmal ohne Zuthat zur Bestimmung aller übrigen Gase, das andere Mal mit Zusatz von Weinsäure zur Bestimmung des Kohlendioxyds, welche aber nicht erst das Product einer Einwirkung der Säure auf die Blutkörper sei. Bestimmt man aber nur das Reductionsvermögen der ganzen Gasmenge, welche man bei einmaliger Erschöpfung im Vacuum erhält, so bestimmt man thatsächlich Kohlenwasserstoff als Kohlenoxyd. *Fl.*

Maurice Nicloux. Ueber Kohlenoxyd, das im normalen Blut enthalten ist [3]). — Nachdem es, auf die eine oder andere Weise bewiesen, feststeht, dafs normales Blut Kohlenoxyd enthält, bleiben zur Erklärung seiner Herkunft nur zwei Theorieen. 1. Das Kohlenoxyd entstammt der Luft, 2. es ist ein normales Product des Kreislaufs. Die erste Theorie ist nicht einwandsfrei zu widerlegen. Wenn auch Thiere aus Landställen Kohlenoxyd im Blut hatten, so kann dieses doch aus der Luft kommen, weil sich ganz kleine Mengen, die in der Luft enthalten sind, dem chemischen Nachweis entziehen und doch, beständig absorbirt, mefsbare Mengen geben. *Fl.*

Maurice Nicloux. Einflufs des Scheintodes auf den Gehalt des Blutes an Kohlenoxyd. Erzeugung des Kohlenoxyds im

[1]) Compt. rend. 126, 1036—1039. — [2]) JB. f. 1897, S. 2831. — [3]) Compt. rend. 126, 1526—1528.

Organismus[1]. — Wenn es sich nicht strict beweisen läfst, dafs das im Blute befindliche Kohlenoxyd nicht der Luft entstammt (siehe vorstehendes Referat), so kann man doch ganz sicher nachweisen, dafs es auch ein normales Erzeugnifs des Organismus war. Der Scheintod nämlich vermindert den Gehalt des Blutes, sei es ein nur normaler, sei es ein künstlich erzeugter höherer, an Kohlenoxyd. Wird dann das Thier wieder normaler Respiration überlassen, so nimmt der Gehalt an Kohlenoxyd um mehr zu, als dem Gehalt der Menge eingeathmeter Luft an diesem Gase entspricht. *Fl.*

Armand Gautier. Ueber einige Ungenauigkeiten bei der exacten Bestimmung der Kohlensäure und des Wassers, welche in grofsen Mengen Luft oder indifferenten Gasen verdünnt enthalten sind[2]. — Wenn es zur Bestimmung von geringen gasförmigen Bestandtheilen der Luft, die zu Kohlensäure und Wasser oxydirt werden, darauf ankommt, vorher jede Spur dieser späteren Oxydationsproducte zu entfernen, so genügt weder die Absorption der Kohlensäure durch ein Liebig'sches Kaligefäfs, noch die des Wassers durch eine Schwefelsäurewaschflasche auch mit dahinter geschaltetem Glasperlenrohr. Vielmehr giebt die Luft, welche diese Gefäfse passirt hat, noch an Barytwasser etwa 11 Millionstel Kohlensäure, an Phosphorpentoxyd, das auf 250 bis 300° erhitzt ist, noch 0,353 mg Wasser für 100 Liter Luft ab. Für Bestimmungen also, die solche Genauigkeit verlangen, mufs man hinter den Kaliapparat ein etwa 12 bis 15 cm langes, mit nur wenig befeuchteten Krystallen von Barythydrat beschicktes Rohr, hinter die Schwefelsäurewaschflasche ein mit Phosphorpentoxyd (vorher auf 300° gebracht) gefülltes Rohr schalten. Schwefelsäuredämpfe werden unter den Versuchsbedingungen nur in der vollkommen zu vernachlässigenden Menge von 0,0022 mg pro Liter Luft mitgeführt, wie Versuche ergeben haben. *Fl.*

Albert Levy und H. Henriet. Die Kohlensäure der Atmosphäre[3]. — Die Verfasser haben gefunden, dafs Barytlauge ein viel besseres Absorptionsmittel ist für Kohlensäure, als Kalilauge. Indessen stimmen die Resultate in der Landluft bei beiden Absorptionsmitteln sehr gut, während bei der Stadtluft die Differenzen unter Umständen beträchtlich sind. Die Verschiedenheit der Resultate scheint demnach weniger auf der verschiedenen Absorptionsfähigkeit als vielmehr auf verschiedener katalytischer

---

[1]) Compt. rend. 126, 1595—1598. — [2]) Daselbst, S. 1387—1393. — [3]) Daselbst, S. 1651—1653.

Fähigkeit zu beruhen. Verfasser glauben nämlich, dafs beide Laugen die Fähigkeit besitzen, auf gewisse organische Verbindungen der Atmosphäre den Sauerstoff zu übertragen, nur mit verschiedener Geschwindigkeit. In dieser Ansicht werden sie durch die Beobachtung bestärkt, dafs Luft, die mit Kalilauge und Baryt verschiedene Resultate gegeben hatte, unter einander gut stimmende Zahlen giebt, sobald sie glühende Röhren passirt hat. Diese organischen Substanzen scheinen, wie Versuche nahelegen, dem Erdboden zu entstammen und durch das Ozon der Luft allmählich oxydirt zu werden. Das würde das Fehlen des Ozons in der Stadtluft, sowie sein zeitweises Verschwinden in der Landluft erklären. Die Versuche werden fortgesetzt. *Fl.*

Albert Levy und H. Henriet. Die atmosphärische Kohlensäure [1]). — In Fortführung obiger Arbeit finden Verfasser, dafs bei langsamem Durchleiten von Luft durch Kalilauge die wirklich vorhandene Kohlensäure absorbirt, während auch alle durch Oxydation neu gebildete Kohlensäure gefunden wird, wenn man die Luft zwei Stunden mit der Lauge in Berührung läfst. Dann ändert sich die Menge Kohlensäure auch nach Tagen nicht mehr. Diese Verhältnisse sind auch der Grund zu abweichenden Befunden verschiedener Experimentatoren. *Fl.*

C. Schnabel. Die neue Kohlensäurequelle bei Sondra in Thüringen [2]). — Aus dieser 1895 beim Aufsuchen von Kalisalzen in einer Tiefe von 196,7 m angebohrten Kohlensäurequelle strömt das Gas unter einem Druck von 17 Atm. aus und seine Menge beträgt pro Stunde 1004 cbm. Die Kohlensäurequelle wird zur Darstellung flüssiger Kohlensäure verwerthet. Das Gas enthält 99 Proc. Kohlensäure. Der Rest ist Stickstoff. *Op.*

W. Raydt. Verfahren und Apparat zur Gewinnung von Kohlensäure aus kohlensäurehaltigen Gasgemischen. [D. R.-P. Nr. 98927 [3]).] — Das Verfahren nach dem Hauptpatent erfährt insofern eine Verbesserung, als man den kohlensäurehaltigen Gasgemischen vor dem Bestreichen des trockenen Natriumcarbonats so viel Wasserdampf zufügt, als zur Bindung der Kohlensäure gerade nothwendig ist. Dies geschieht indem man unter oder über den Absorptionshürden, je nach der Richtung des Gasstromes, Schichten aus porösen, mit Wasser zu tränkenden Stoffen, wie Asbest, Kieselguhr, Koks u. s. w. anbringt. *Op.*

---

[1]) Compt. rend. 127, 353—355. — [2]) Berg- u. Hüttenm. Zeitg. 57, 13—15. — [3]) Patentbl. 19, 742, Zusatz zu Nr. 91169; JB. f. 1897, S. 661.

H. Liversidge. Krystallisirtes Kohlendioxyd[1]. — Dieses Kohlendioxyd läfst unter dem Mikroskop fadenförmige, rechtwinklig verzweigte Kryställchen erkennen, die sich aber wegen der schnellen Verdunstung nicht näher untersuchen, noch photographiren lassen. *Fl.*

A. Bach. Ueber die Beziehung zwischen der Reduction der Kohlensäure durch nascirenden Wasserstoff, Elektrolyse und Photolyse[2]. — Die Kohlensäure giebt bei der Reduction mit Palladiumwasserstoff Formaldehyd, der durch Ueberführung in Methylenanilin und Hexamethylentetramin nachgewiesen wurde. Das entspricht auch der Theorie. Wenn Lieben[3] nur Ameisensäure nachweisen konnte, so lag das daran, dafs diese, durch Alkali neutralisirt, sich der weiteren Reduction entzog. Bei der Elektrolyse gehen folgende Reactionen neben einander vor sich:

$$CO_3H_2 = CO_3 + H_2;\quad CO_3 + H_2O = H_2CO_3 + O,$$
$$CO_3H_2 + H_2 = HCOOH + H_2O;\quad HCOOH + H_2 = CH_2O + H_2O.$$

Also summarisch $3H_2CO_3 = 2CO_3 + CH_2O + 2H_2O = 2H_2CO_3 + O_2 + CH_2O$. Als Reactionsgleichung bei der Photolyse hat Verfasser schon früher die folgende aufgestellt: $3H_2CO_3 = 2H_2CO_4 + CH_2O = 2H_2CO_3 + O_2 + CH_2O$. Da offenbar der Complex H_2CO_4 derselbe ist wie $CO_3 + H_2O$, so ist anzunehmen, dafs Elektrolyse und Photolyse nach demselben Schema verlaufen. *Fl.*

Walter Hempel u. Johannes Seidel. Ueber Verbindungen des Kohlendioxyds mit Wasser, Aethyläther und Alkoholen[4]. — Wenn man eine 8 mm weite, unten zugeschmolzene Glasröhre, welche eine abgewogene Menge Wasser enthält, nach Abkühlung auf — 79° mit fester Kohlensäure vollstopft und dann zuschmilzt, so bilden sich beim Erwärmen auf Zimmertemperatur zwei getrennte Flüssigkeitsschichten, beim Abkühlen scheidet sich bei etwa 0° eine krystallinische Masse aus, die bei 8° unter Zersetzung zu schmelzen beginnt. Läfst man nun nach Abkühlen auf — 79° und Oeffnen des Rohres bei langsamem Erwärmen die überschüssige Kohlensäure verdunsten, so hört die stürmische Entwickelung bei — 25° auf, um bei — 2° wieder anzufangen. Die letztere Menge, separat aufgefangen, steht zu dem restirenden Wasser in dem Verhältnifs der Formel $CO_2 + 8H_2O$, die auch Wroblewsky angiebt. Nach viertägigem Aufbewahren eines ähnlich präparirten Röhrchens in Eiswasser entsprach die entwickelte Kohlensäure der Formel $CO_2 + 9H_2O$. Auch diese Verbindung beginnt unter

---

[1] Chem. News 77, 216. — [2] Compt. rend. 126, 479—481; Monit. scientif. [4] 12, I, 241—243. — [3] JB. f. 1895, S. 676. — [4] Ber. 31, 2997—3001.

dem Druck der flüssigen Kohlensäure bei 8° unter Zersetzung zu schmelzen. Wenn man so viel feste Kohlensäure, als im wasserfreien Aether sich glatt auflöst, in mit Wasser gesättigten Aether einträgt, erhält man einen krystallinischen Niederschlag, der jedoch je nach der Temperatur, bei welcher er isolirt ist, eine wechselnde Zusammensetzung hat und bei — 50° ungefähr der Formel $(C_2H_5)_2O + CO_2 + 4H_2O$ entspricht. Beim Zusammenbringen von Wasser, Alkohol und fester Kohlensäure resultirte eine Verbindung $3C_2H_5OH + H_2O + 17CO_2$. An Kohlensäureestern wurden dargestellt: *Monomethylkohlensäureester*, erstarrt bei — 79°, schmilzt bei — 57 bis — 60°. *Monoäthylkohlensäureester*, erstarrt bei — 63 bis — 67°, schmilzt bei — 57 bis — 61°. *Monopropylkohlensäureester* oder vielmehr eine Mischung von Kohlensäure und Propylalkohol in molekularem Verhältnifs scheidet sich in zwei Schichten ab, die bei — 56° erstarren. Beim Erwärmen schmilzt nur ein Theil bei — 56°, der Rest bei — 50°. *Tertiärer Monobutylkohlensäureester* erstarrt bei — 36°, schmilzt bei — 15 bis — 10°. *Monoamylkohlensäureester* wird bei — 60° zähe, erstarrt bei — 72° zu einer porcellanartigen Masse, die bei — 60° schmilzt. *Fl.*

Arthur Marshall. Ein verbesserter Apparat zur Bestimmung der Kohlensäure in Mineralien etc.[1]). — Die Entwickelung der Kohlensäure geschieht wie im Scheibler'schen Apparat, nur mit Verwendung kleiner Mengen und nur 1 ccm concentrirter Salzsäure. Die unter Atmosphärendruck entwickelte Kohlensäure wird in ein mit hochsiedendem, reinem Petroleum, in dem sie so gut wie unlöslich ist, gefülltes Mefsrohr übergeführt. Dieses steht auf derselben Wulf'schen Flasche, wie ein Correctionsrohr, welches gerade so viel Luft auch über Petroleum enthält, dafs sein Volumen bei 0° und 760 mm Druck gerade bis zu einer Marke gehen würde. Prefst man nun, nachdem alle Kohlensäure übergeführt und die Verbindung mit dem Entwickelungsgefäfs abgesperrt ist, mittelst Handgebläse das Petroleum aus der Wulff'schen Flasche so hoch, dafs es im Correctionsgefäfs bei der Marke steht, so braucht das Volumen der Kohlensäure als das bei 0° und 760 mm ohne jede Correctionsrechnung nur abgelesen werden. Dieses Fehlen jeder Correction und jeder weiteren Ablesung, die Kleinheit des Volumeninhaltes des Apparates, die Verwendung von 1 ccm concentrirter Säure — die Löslichkeit von Kohlendioxyd in gröfseren Mengen verdünnter Säure führt zu Fehlern — sind die Hauptvorzüge der Methode. Bei der

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 17, 1106—1107.

Kürze des Versuchs, etwa 15 Minuten, fällt auch die Hauptfehlerquelle, die ganz geringe Löslichkeit von Kohlendioxyd auch in schwerem Petroleum, fast auf ein zu vernachlässigendes Minimum, während der darin bestehende Fehler, dafs zur Zeit der Ablesung im Mefs- und Correctionsrohr die Flüssigkeit naturgemäfs nicht immer gleich hoch steht — wenn der ungefähre Gehalt an Kohlensäure bekannt ist, kann man die Mengen entsprechend wählen — vollständig im Rahmen von Versuchsfehlern liegt. *Fl.*

H. Bornträger. Beitrag zur Kohlensäurebestimmung im Scheibler'schen Apparat [1]). — Wendet man bei obiger Bestimmung 50 proc. Alkohol an, worin Kohlensäure nur spurenweise löslich ist, so kann man die Correcturen wegen Löslichkeit der Kohlensäure im (sonst gebrauchten) Wasser sparen. *Fl.*

W. H. Barker. Einfacher Apparat zur Bestimmung des Kohlendioxyds [2]). — Mit einem Erlenmeyerkolben, in welchen die Substanz eingewogen wird, stehen mittelst gebogener Rohre, die, wie sonst auch, theils beinahe auf dem Boden, theils direct unter dem doppelt durchbohrten Gummistopfen enden, einerseits das Gefäfs für die Säure, andererseits das Chlorcalciumrohr in Verbindung. Der einzige Unterschied gegen ähnliche Apparate beruht darauf, dafs das U förmig gebogene Säuregefäfs *über* dem Stand der Säure in dem weiten Schenkel einen Quetschhahn trägt, mit dem Kolben aber direct in Verbindung steht. Es wird nun erst durch Saugen am Ende des Chlorcalciumgefäfses ein Unterdruck erzeugt, der die Säure in den Erlenmeyer treibt, im weiteren Verlauf bildet er sich aber durch Absorption der Kohlensäure von selbst und der Säurezuflufs wird durch oben genannten Quetschhahn regulirt. Zuletzt wird wie gewöhnlich erwärmt und Luft durchgesaugt. *Fl.*

L. L. de Koninck. Einfacher Apparat zur Bestimmung des Kohlendioxyds [3]). — Verfasser wendet gegen den (im vorstehenden Referat) angedeuteten Apparat ein, 1. dafs er sich von dem gewöhnlichen Bunsen'schen nur durch die Flaschenform unterscheidet, 2. dafs eine ähnliche Modification bereits von ihm in seinem Traité de Chimie Analytique Minerale Qualitative et Quantitative, Band 11, S. 991, beschrieben sei. *Fl.*

Gerda Troili-Petersson. Zur Methode der Kohlensäurebestimmung [4]). — Für den schon früher [5]) beschriebenen Apparat zur Kohlensäurebestimmung theilt Verfasser weitere Beleganalysen

[1]) Deutsche Chemikerzeit. 13, 90. — [2]) Chem. News 78, 293. — [3]) Daselbst, S. 326. — [4]) Zeitschr. Hyg. 28, 331—334. — [5]) JB. f. 1897, S. 571.

mit, aus denen die Empfindlichkeit der Methode zu ersehen ist. Der Unterschied zwischen zwei Analysen derselben Luft betrug nie mehr als 0,07 Proc. *Op.*

Berthelot. Ueber eine Reaction des Kohlenoxysulfids [1]). — Kohlenoxysulfid bildet mit Kupferchlorür in verdünnter Salzsäurelösung ganz allmählich Kohlensäure und Kupfersulfid nach der Gleichung: $COS + H_2O + 2CuCl = CO_2 + 2HCl + Cu_2S$. *Fl.*

Henry Raymond Vidal. Verfahren zur Herstellung von Cyanverbindungen. [D. R.-P. Nr. 95340 [2]).] — Erhitzt man Phospham mit einem Alkalicarbonat, so erhält man das entsprechende Cyanat nach der Gleichung: $PNH_2 + 2K_2CO_3 = K_2HPO_4 + 2CNOK$. Je nachdem man dem Reactionsgemisch Kohle oder Eisen beimengt, entsteht Cyan- oder Ferrocyanalkali. Cyan oder Cyanwasserstoffsäure erhält man durch Glühen von Phospham mit neutralem bezw. saurem Alkalioxalat. *Op.*

The United States Alcali Company Ltd. Verfahren zur Darstellung von Cyaniden und Sulfocyaniden. [D.R.-P. Nr. 97896 [3]).] — Man läſst unter sorgfältigem Luftabschluſs 20 bis 30 Proc. Sulfocyanidlösung mit überschüssiger Salpetersäure in getrennten Strahlen in ein mit Rührwerk versehenes Gefäſs einlaufen. Im Gefäſs befindet sich erhitztes Wasser oder heiſse Mutterlauge von einer früheren Operation. Der Schwefel des Sulfocyanids geht hierbei vollständig in Schwefelsäure über und das Cyan tritt als Cyanwasserstoffgas in Freiheit. Nachdem man es durch heiſses Wasser von etwa vorhandener salpetriger Säure oder Untersalpetersäure befreit hat, läſst man es von kaltem Wasser absorbiren. *Op.*

Silicium.

J. M. Eder und E. Valenta. Das Linienspectrum des Siliciums [4]). — Das von den Verfassern bereits früher mit Quarzprisma studirte Linienspectrum des Siliciums wurde neuerdings mit einem Gitterapparate gemessen. Zum Vergleich dienten Rowland's Messungen, die Eisenlinien von Kayser und die Kupferlinien der Verfasser. Alle charakteristischen Linien liegen im Ultraviolett; die wichtigsten haben die Wellenlängen λ = 2881,70, 2631,39, 2541,89, 2528,60, 2524,21, 2519,30, 2516,21, 2514,42, 2506,99, 2435,25, 2216,76, 2211,8, 2210,9, 2208,1, 2122,8. Als Elektroden dienten Legirungen von Silicium mit Kupfer und

---

[1]) Ann. chim. phys. [7] 14, 205. — [2]) Patentbl. 19, 27. — [3]) Daselbst, S. 515. — [4]) Chem. News 77, 206.

Magnesium, oder es wurde auf Kohleelektroden Siliciumtetrachlorid getropft. *Kpl.*

Gino Abati. Ueber das Refractions- und Dispersionsvermögen des Siliciums in seinen Verbindungen[1]). — Die wenigen bisher ausgeführten Refractionsbestimmungen an Siliciumverbindungen führen zu bemerkenswerthen Unterschieden im Atomrefractionsvermögen dieses Elementes. Der Verfasser hat deswegen die Brechungsindices einer Reihe von Siliciumverbindungen für die Linien H_α, H_β, H_γ und D nach der Methode der kleinsten Ablenkung bestimmt. Bei der Berechnung der Resultate führen die Formeln $\frac{n-1}{d}$ und $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$ zu analogen allgemeinen Ergebnissen. Die wichtigsten Zahlen der Messungen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. μ ist der Brechungsindex, $\frac{\mu_{H\gamma} - \mu_{H\alpha}}{d}$ die Dispersion.

	Temp. °C.	μ_{H_D}	Spec. Dispersion	Atom. Brechungsvermögen des Siliciums	
				$(n-1)$-Formel	$\frac{n^2-1}{n^2+2}$-Formel
Siliciumtetrachlorid . .	22,9	1,41257	0,00872	8,06	4,47
Siliciumtetrabromid . .	23,5	1,56267	0,00920	8,87	4,68
Siliciumtetraäthyl . .	22,3	1,42715	—	13,62	7,27
Methylsilicat $Si(OCH_3)_4$	22,0	1,36773	0,00887	7,31	4,37
Aethylsilicat $Si(OC_2H_5)_4$	20,0	1,38210	0,01101	7,64	4,75
Propylsilicat $Si(OC_3H_7)_4$	22,7	1,40159	0,01165	7,58	4,61
Hexapropyldisilicat $Si_2O(OC_3H_7)_6$ . . .	22,6	1,40759	0,01112	6,04	3,44
Colloidales Kieselsäurehydrat	24,1	1,33389	0,01338	10,04	5,73
Quarz	0	1,54875	0,00456	6,76	4,01
Tridymit	15	1,476 (m)	—	6,79	4,18
Edler Opal	15	—	—	5,96	3,71

Die Atomrefractionen des Siliciums sind demnach von den Substituenten sehr stark abhängig. *Kpl.*

Joseph F. X. Harold. Derivate des Siliciumtetrachlorides[2]). — Titanchlorid und Zinntetrachlorid reagiren mit einer Anzahl

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 25, 353—364. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 20, 13—29.

von Nitrilen und ähnlichen Stoffen; Siliciumtetrachlorid verhält sich abweichend. Es konnte unter keinen Bedingungen in Reaction gebracht werden mit *Blausäure*, *Acetonitril*, *Propionitril*, *Succinonitril*, *Benzo-* und *Tolunitril*, *Mandel-* und *Milchsäurenitril*, sowie *Chlorcyan*. Ebenso wenig gab es Verbindungen mit *Phosphortri-* und *Phosphorpentachlorid* oder mit *Schwefelmonochlorid*. NO_2, sowie ein Gemisch von $NO_2 + Cl$, löst das Siliciumtetrachlorid zwar auf, doch giebt es diese Stoffe beim Destilliren wieder ab. Dagegen reagirt das Chlorid leicht mit *Anilin*. Sind beide Stoffe in Aether gelöst, so erhält man einen weifsen Niederschlag der Gesammtzusammensetzung $SiCl_4 . (C_6H_5NH_2)_4$, der jedoch nicht als Additionsverbindung, sondern als Gemisch von $SiCl_2(C_6H_5NH)_2$ mit $2 C_6H_5NH_2HCl$ zu betrachten ist. In Benzollösung nämlich erhält man aus den Componenten einen Niederschlag von Anilinchlorhydrat und aus dem Filtrat läfst sich durch Aether das „*Chlorsiliciumdianilid*", $SiCl_2(C_6H_5NH)_2$, fällen. In analoger Weise erhält man aus dem Tetrachlorid und Orthotoluidin das *Chlorsiliciumditoluid*, $SiCl_2 . (C_6H_4 . CH_3 . NH)_2$, das auch in Benzol löslich, in Aether unlöslich ist. — Bei der Einwirkung von Siliciumtetrachlorid auf *Benzamid* entstand Benzaldehyd, aus *Acetamid* bildete sich Acetonitril. Additionsverbindungen mit diesen Amiden wurden nicht erhalten. *Kpl.*

Robert Meldrum. Amorphe Kieselsäure[1]). — Das specifische Gewicht der durch Schwefelsäure aus Natriumwasserglas ausgefällten wasserhaltigen Kieselsäure im lufttrockenen Zustande ist von der Concentration des Wasserglases abhängig. Es wurden Werthe zwischen 1,709 bis 2,008 gefunden. Ein derartiges Präparat verlor beim Glühen 30,41 Proc. Wasser, über Schwefelsäure 9,74 Proc., bei 100° 7,52 Proc. *Kpl.*

Adolf Jolles und Fr. Neurath. Eine colorimetrische Methode zur Bestimmung der Kieselsäure in Wasser[2]). — *Alkalimolybdate* geben mit Kieselsäure in Gegenwart freier Salpetersäure gelbgefärbte *Silikomolybdate*, deren Bildung zur colorimetrischen Kieselsäurebestimmung verwendet wird. Am zweckmäfsigsten benutzt man eine Lösung des Kaliummolybdates, weil dessen Salze die intensivste Färbung geben, und zwar am besten bei etwa 80°. — Die quantitative Bestimmung der Kieselsäure erfolgt durch Vergleich mit Lösungen von bekanntem Gehalt — natürlich unter sonst vergleichbaren Verhältnissen. *Kpl.*

---

[1]) Chem. News 78, 235—236. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1898, S. 315—316.

Louis Kahlenberg und Azariah T. Lincoln. Lösungen von Alkalisilicaten[1]. — Kohlrausch[2]) hatte aus Leitfähigkeitsbestimmungen von Natriumsilicatlösungen gefolgert, dafs dieses Salz sehr weitgehend hydrolytisch gespalten ist. Um über diese Verhältnisse näheren Aufschlufs zu erlangen, hat der Verfasser die *Gefrierpunkte* und die *Leitfähigkeiten der Silicate von Kalium, Natrium*, *Lithium*, *Rubidium und Cäsium* in verschiedenen Concentrationen bestimmt. Die Lösungen wurden durch Vermischen von Lösungen colloidaler Kieselsäure mit den betreffenden Aetzalkalien in berechneten Mengen hergestellt, wobei sich, wie nachgewiesen wurde, dieselben Lösungen ergaben, wie aus den festen Salzen. Das Ergebnifs der Messungen war, dafs die Alkalisilicate der Formel M_2SiO_3 und $MHSiO_3$ bereits bei einer Verdünnung von 1 g-Mol. auf 48 Liter vollständig hydrolytisch gespalten sind, während das Gleiche für die Silicate $M_2Si_5O_{11}$ erst bei einer Verdünnung von 128 Litern stattfindet. Die Leitfähigkeiten der Silicatlösungen nähert sich denen der Alkalihydroxydlösungen um so mehr, je gröfser die Verdünnung ist. Der Einflufs der colloidalen Kieselsäure auf den Gefrierpunkt ist minimal. Von Wichtigkeit sind diese Ergebnisse für die Beurtheilung der natürlichen kieselsäurehaltigen Wässer. *Kpl.*

F. W. Clarke. Die alkalische Reaction einiger natürlicher Silicate[3]. — Die Wasserlöslichkeit eines Minerals ist leicht nachzuweisen aus der Rothfärbung, die beim Behandeln einer fein gepulverten Probe mit Wasser entsteht, dem etwas Phenolphtaleïn zugesetzt ist. Es zeigten deutlich alkalische Reaction: *Phlogopit*, *Oligoklas*, *Albit*, *Nephelin*, *Cancrinit*, *Sodalith*, *Spodumen*, *Thomsonit*, *Analcim*, *Natrolith*, *Pectolith*, *Apophyllit*. Weniger stark oder zweifelhaft war die Rothfärbung bei *Muscovit*, *Lepidolith*, *Orthoklas*, *Leucit*, *Skapolith*, *Laumontit*, *Stilbit*, *Chabasit*, *Heulandit*. Die Intensität der alkalischen Reaction geht parallel mit der in der Natur beobachteten Zersetzlichkeit der Mineralien. Auch einige Gesteine wurden auf ihre alkalische Reaction geprüft. *Kpl.*

W. F. Hillebrand. Einige Principien und Methoden der Analyse von Silicatgesteinen[4]. — Den zunehmenden petrographischen und chemischen Kenntnissen entsprechend mufs der Petrograph heute an die Gesteinsanalysen in Bezug auf Genauigkeit und Vollständigkeit erheblich höhere Ansprüche stellen als früher.

---

[1] J. physic. Chem. 2, 77—90. — [2] JB. f. 1893, S. 400. — [3] Amer. Chem. Soc. J. 20, 739—742. — [4] Chem. News 78, 43—45, 55—58, 63—66, 79—82, 92—94, 105—107, 145, 159, 167—169.

Thatsächlich aber entsprechen die publicirten Analysen vielfach nicht diesen Bedürfnissen, so dafs ihr Werth für die Petrographie oft illusorisch wird. Eine Besserung dieser Verhältnisse ist nur durch vergröfserte Sorgfalt der Chemiker möglich. Es existirt nun in der Literatur bisher noch keine Anleitung zur Gesteinsanalyse, in der alle diejenigen Mafsnahmen berücksichtigt sind, die die Genauigkeit und Vollständigkeit der Analysen verbürgen. Der Verfasser giebt deswegen — gestützt auf eine 16 jährige Erfahrung — in der vorliegenden Abhandlung den Weg an, wie eine allen Ansprüchen genügende Gesteinsanalyse auszuführen ist. Zu berücksichtigen sind stets: SiO_2, TiO_2, ZrO_2, Al_2O_3, Cr_2O_3, Fe_2O_3, FeO, NiO, CoO, CuO, MnO, CaO, SrO, BaO, MgO, K_2O, Na_2O, Li_2O, H_2O, CO_2, C, SO_3, S, N, Fl, Cl. Es ist natürlich hier nicht möglich, den Analysengang, bei dem die verschiedenen Methoden vielfach vergleichend discutirt werden, im Auszuge wiederzugeben; deswegen mag es genügen, die wichtigsten Punkte zu erwähnen, auf die der Verfasser eingeht. Es sind dies: Herstellung der Analysenprobe, specifisches Gewicht, hygroskopisches und Gesammtwasser, Trennung und Bestimmung der oben erwähnten Metalle und Säuren, Zirkon, seltene Erden, Chrom und Phosphor, Ferroeisen, Alkalien, Kohlensäure, Schwefel, Bor, Stickstoff, Aufstellung der Analyse, Qualität der Reagentien. Bezüglich aller Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. *Kpl.*

Titan. Zirkon.

Kling. Einwirkung von Titanchlorid, $TiCl_4$, auf einige organische Verbindungen[1]. — Bei der Einwirkung von toluidinfreiem *Anilin* auf eine Lösung von Titanchlorid in Chloroform oder Benzol in der Kälte wurde ein „*Fuchsin* mit centralem Ti-Atom“ erhalten, das nicht isolirt werden konnte. Bei 200 bis 220° — ohne Lösungsmittel — resultirte *Violanilin*. — Aus Titanchlorid und *Anisol* entsteht bei 200° reichlich *Chlormethyl* und daneben das bereits von Lewy beschriebene *Phenylorthotitanat*. *Kpl.*

A. Piccini. Ueber die Alaune des Titansesquioxydes. Anhang: Notiz über die Manganalaune[2]. — Die Analogie des Titansesquioxydes mit den anderen alaunbildenden Sesquioxyden machte auch die Existenz von Titanalaunen wahrscheinlich. Da Cäsium- und Rubidiumsulfat bei anderen Elementen besonders stabile Alaune geben, so wurden diese Alkalimetalle auch hier verwendet.

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 19, 190. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 17, 355—362.

Zur Darstellung des *Cäsiumtitanalauns*, $Ti_2O_3 . 3 SO_3 + Cs_2O . SO_3 + 24 H_2O$, werden die berechneten Mengen Titandioxyd und Cäsiumsulfat in schwefelsaurer Lösung unter Anwendung eines Diaphragmas kathodisch durch den elektrischen Strom reducirt. Das Salz scheidet sich in kleinen violetten Krystallen ab, die aus luftfreiem, schwach schwefelsaurem Wasser umkrystallisirt werden können. Krystallsystem: Regulär, pentagonal-hemiëdrisch. Formen und optische Eigenschaften wurden gemessen. Der Alaun ist wenig löslich und leicht zersetzlich. *Rubidiumtitanalaun* wurde in derselben Weise wie das Cäsiumsalz dargestellt und krystallographisch untersucht. Leichter löslich als letzteres; Farbe: rein lebhaft roth. Durch elektrische Oxydation einer schwefelsauren Lösung von Manganosulfat und Cäsiumsulfat konnte der *Manganicäsiumalaun*, $Mn_2O_3 . 3 SO_3 + Cs_2O . SO_3 + 24 H_2O$, in rothvioletten, regulären Octaëdern erhalten werden. *Kpl.*

P. Melikoff und L. Pissarjewsky. Hypertitanate und Hyperborate[1]). — Zur Herstellung der Verbindungen von TiO_3 mit *Metallhyperoxyden* wurde eine nach Classen gewonnene Uebertitansäurelösung mit den abgekühlten Lösungen von Wasserstoffsuperoxyd und der betreffenden Basis versetzt und das Ganze mit abgekühltem Alkohol gefällt. *Hypertitanat-Kaliumsuperoxyd*, $\begin{matrix}K_2O_4\\K_2O_2\end{matrix}>TiO_3 + 10 H_2O$, ist eine weifse, bei 0° krystallinische Masse, die bei gewöhnlicher Temperatur zerfliefst, Sauerstoff verliert und gelb wird. Durch Wasser wird sie unter reichlicher Sauerstoffentwickelung zersetzt. *Hypertitanat-Natriumsuperoxyd*, $(Na_2O_2)_4Ti_2O_7 + 10 H_2O$, ist eine weifse, krystallinische Masse (Prismen); scheidet aus Jodkalium kein Jod aus, verliert über Schwefelsäure Sauerstoff und Wasser. Etwas beständiger als das Kaliumsalz. Für dies Salz kann noch die Formel $(Na_2O_2)_2 . TiO_3 + {}^1/_2 H_2O_2 + 4{}^1/_2 H_2O$ in Betracht kommen. Ueber die entsprechenden Borate vergleiche unter Bor. *Kpl.*

P. Melikoff und L. Pissarjewsky. Hyperborate und Hypertitanate[2]). — Die Uebertitansäure bildet nicht nur basische Salze des Typus $(R_2O_2)_2TiO_3$, sondern auch die neutralen Salze $R_2O_2 . TiO_3$. Ihre Darstellung ist wenig von der der ersteren (vgl. das vorstehende Referat) verschieden. *Neutrales Hypertitanat-Natriumhyperoxyd*, $Na_2O_2 . TiO_3 + 3 H_2O$, entsteht auch durch Zersetzung des basischen Salzes durch Wasser; entwickelt mit Schwefelsäure Wasserstoffsuperoxyd. *Hypertitanat-Ammoniumhyper-*

[1]) Ber. 31, 678—680. — [2]) Daselbst, S. 953—956.

oxyd, $(NH_4)_2O_2 . TiO_3 . H_2O_2$, bildet gelbe, seidenglänzende Prismen; es ist im trockenen Zustande ziemlich beständig, zersetzt sich jedoch in wässeriger Lösung. *Neutrales Hypertitanat-Baryumhyperoxyd*, $BaO_2 . TiO_3 . 5 H_2O$, entsteht aus dem Natriumsalz durch Umsetzung mit Baryumchlorid. Schwer löslicher, gelber Niederschlag. Ein ähnliches Salz erhält man mit Nickelsulfat. *Kpl.*

F. P. Venable. Revision des Atomgewichts von Zirkonium [1]). — Zur Reindarstellung des Zirkoniummaterials wurde gepulverter *Zirkon* im Nickeltiegel durch Natriumhydroxyd und Natriumfluorid aufgeschlossen und aus der Lösung in Salzsäure die Kieselsäure in der üblichen Weise durch Erhitzen abgeschieden. Aus der salzsauren Zirkonlösung wurde wiederholt das Hydroxyd durch Ammoniak ausgefällt und in das Oxychlorid übergeführt, das sehr oft aus Salzsäure umkrystallisirt wurde. Spuren von Kieselsäure wurden durch Fluorwasserstoffsäure entfernt. — Für die Atomgewichtsbestimmung ging der Verfasser vom *Zirkonoxychlorid*, $ZrOCl_2 + 3 H_2O$, aus, das entsteht, wenn man die wasserreicheren Oxychloride bei etwa 100° im Chlorwasserstoffstrome trocknet. Dies Oxychlorid wurde in dem Kolben, in dem es getrocknet war, zur Wägung gebracht, in einen Platintiegel übergeführt und durch Glühen in ZrO_2 verwandelt. Als Mittel des Verhältnisses $ZrO_2 : ZrOCl_2 . 3 H_2O$ wurde 52,986 gefunden, woraus sich das Atomgewicht des Zr zu 90,78 ergiebt. Der höchste gefundene Werth betrug 91,12, der niedrigste 90,61. — Als Fehlerquellen bei dieser Bestimmung sind besonders wirksam 1. die Zerfliefslichkeit des Chlorides, 2. mechanischer Verlust fein vertheilter Zirkonerde, 3. Corrosion des Platintiegels beim Vertreiben des Chlors, 4. Angreifbarkeit (Gewichtsverminderung) des gläsernen Trocken- und Wägegefäfses beim langen Hindurchleiten von Salzsäure und folgendem Ausspülen, 5. Eindringen von Verunreinigungen mit dem trocknenden Gasstrome. *Kpl.*

F. P. Venable und Charles Baskerville. Die Oxyhalogenverbindungen des Zirkoniums [2]). — Aus einer Lösung von Zirkonhydroxyd in Chlorwasserstoffsäure erhält man beim Verdunsten über Schwefelsäure gut ausgebildete Krystalle von $ZrOCl_2 . 8 H_2O$. Fällt man die wässerige *Zirkonoxychlorid*lösung mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, so resultirt ein Oxychlorid mit 6 Mol. Wasser und aus concentrirter Salzsäure krystallisirt $ZrOCl_2 . 3 H_2O$ aus. Die beiden ersteren verlieren leicht Wasser und HCl; bei 100 bis 125° im Chlorwasserstoffstrome gehen sie in das Trihydrat

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 20, 119—128. — [2]) Daselbst, S. 321—329.

über. Alle Oxychloride sind leicht in Wasser löslich. — Durch Auflösen von Zirkonhydroxyd in wässeriger Bromwasserstoffsäure und Eindampfen der Lösung konnten zwei verschiedene Typen von *Oxybromiden* erhalten werden, nämlich 1. $ZrOBr_2 + x\,H_2O$ ($x = 3$, 13 oder 14), 2. $Zr(OH)Br_3 + y\,H_2O$ ($y = 1$ oder 2); alle sind zerfliefslich und oft durch freies Brom gelb gefärbt. — Kalt gefälltes $Zr(OH)_4$ löst sich in Jodwasserstoffsäure wenig, doch erhält man aus dieser Lösung stets nur durch Jod stark verunreinigte Krystalle. — *Zirkonoxybromid* und *Zirkonoxyjodid* neigen zur Bildung gelatinöser Hydroxyde. *Kpl.*

J. Merritt Matthews. Derivate der Tetrachloride des Zirkons, Thoriums und Bleis[1]. — Es sollte festgestellt werden, ob die genannten Chloride ebenso wie die Tetrachloride von Zinn und Titan zur Bildung von *Additionsverbindungen* mit stickstoffhaltigen Complexen Neigung zeigen. — Zirkon- und Thoriumchlorid wurden durch Ueberleiten von Chlor über das erhitzte Dioxyd-Kohlegemisch, Bleitetrachlorid aus dem Ammondoppelsalz durch Schwefelsäure dargestellt. Die ersteren wurden meist in Aether gelöst zu den Reactionen verwendet, das Bleisalz wurde in Chloroformlösung benutzt. Alle drei Chloride treten weder trocken noch gelöst in Reaction mit den Dämpfen aus Königswasser mit *Stickstoffdioxyd*, *Schwefelchlorür*, den zwei *Phosphorchloriden*, *Cyan*, *Blausäure*, *Chlorcyan*, *Acetonitril* und *Benzonitril*. Dagegen verbinden sie sich mit Ammoniak und zahlreichen Aminen, wenn diese in wasserfreiem Zustande auf die Lösungen der Chloride zur Einwirkung kommen. Die folgenden Additionsverbindungen wurden dargestellt: 1. Mit *Ammoniak*: $ZrCl_4 . 8\,NH_3$; entsteht in ätherischer Lösung. $Zr . Cl_4 . 2\,NH_3$; bildet sich aus den Componenten in der Kälte, während $ZrCl_4 . 4\,NH_4$ beim Erhitzen des Chlorides im Ammoniakstrome entsteht. — $ThCl_4 . 8\,NH_3$ wurde aus der Lösung, $ThCl_4 . 6\,NH_3$ aus den trockenen Componenten erhalten. — $PbCl_4 . 4\,NH_3$ aus der Chloroformlösung; ebenso als gelber Niederschlag $PbCl_4 . 2\,NH_3$, wenn der Ammoniakstrom rechtzeitig unterbrochen wird. 2. Mit *Methylamin*: $ZrCl_4 . 4\,CH_3 . NH_2$–$ThCl_4 . 4\,CH_3 . NH_2$–$PbCl_4 . 4\,CH_3 . NH_2$. 3. Mit *Aethylamin*: $ZrCl_4 . 4\,C_2H_5 . NH_2$–$ThCl_4 . 4\,C_2H_5 . NH_2$–$PbCl_4 . 4\,C_2H_5 . NH_2$. 4. Mit *Propylamin*: $ZrCl_4 . 4\,Cr_3H_7 . NH_2$–$ThCl_4 . 4\,C_3H_7$–$PbCl_4 . 4\,C_3H_7 . NH_2$. 5. Mit *Anilin*: $ZrCl_4 . 4\,C_6H_5 . NH_2$–$ThCl_4 . 4\,C_6H_5NH_2$–$PbCl_4 . 3\,C_6H_5 . NH_2$. 6. Mit *Toluidin*: $ZrCl_4 . 4\,C_6H_4 . NH_2 . CH_3$–$ThCl_4 . 3\,C_6H_4 . CH_3 . NH_2$ — Bleitetrachlorid oxydirt diese Base. 7. Mit

[1] Amer. Chem. Soc. J. 20, 815—839.

Pyridin: $ZrCl_4 . 2 C_5H_5N$–$ThCl_4 . C_5H_5N$–$PbCl_4 . 2 C_5H_5N$. 8. Mit *Chinolin*: $ZrCl_4 . 2 C_9H_7N$–$ThCl_4 . C_9H_7N$–$PbCl_4 . 2 C_9H_7N$. 9. Mit *β-Naphtylamin*: $ZrCl_4 . 2 C_{10}H_7 . NH_2$–$ThCl_4 . C_{10}H_7 . NH_2$–$PbCl_4 . C_{10}H_7NH_2$ (dunkelgrün). Die angeführten Stoffe sind durchweg weiſse, amorphe Niederschläge, die — mit Ausnahme der Pyridin- und Chinolinderivate und der Zirkon- und Thoriumverbindungen mit geringem Ammoniakgehalt — an der Luft beständig sind. Beim Erhitzen zerfallen sie in das Chlorid des Amins und in Dioxyd; beim Blei bleibt natürlich Bleichlorid zurück. Wasser zersetzt sie völlig. *Acetamid* und *Benzamid* bilden keine Additionsproducte. *Kpl.*

J. Merritt Matthews. Derivate der Tetrabromide von Zirkon und Thorium[1]. — Der Verfasser wollte untersuchen, ob sich die in der Ueberschrift genannten Bromide den entsprechenden Chloriden (vgl. das vorstehende Referat) analog verhalten. Dies ist in der That der Fall. Die folgenden Additionsverbindungen wurden dargestellt: 1. Mit *Ammoniak*: $ZrBr_4 . 4 NH_3$–$ThBr_4 . 3 NH_3$. 2. Mit *Aethylamin*: $ZrBr_4 . 4 C_2H_5 . NH_2$–$ThBr_4 . 4 C_2H_5 . NH_2$. 3. Mit *Anilin*: $ZrBr_4 . 4 C_6H_5NH_2$–$ThBr_4 . 4 C_6H_5 . NH_2$. 4. Mit *Pyridin*: $ZrBr_4 . 2 C_5H_5N$–$ThBr_4 . C_5H_5N$. Da die Tetrabromide sich in organischen Solventien nur sehr schwer lösen, so wurden die flüssigen Amine zu den trockenen Salzen hinzugefügt und der Ueberschuſs der ersteren mit Aether ausgewaschen. Im Verhalten und Aussehen sind diese Additionsverbindungen denen der Chloride durchaus ähnlich. — Die Versuche zur Darstellung des Bleitetrabromides miſslangen. *Kpl.*

F. P. Venable und A. W. Belden. Einige Eigenschaften des Zirkondioxydes[2]. — Das *specifische Gewicht* der reinen *Zirkonerde* beträgt 5,489. Sie löst sich in stark geglühtem Zustande nur in Fluorwasserstoffsäure; entgegen älteren Angaben ist sie in Schwefelsäure (2 : 1) nur sehr wenig löslich; auch durch schmelzendes Natriumcarbonat wird sie nicht gelöst, ebenso wenig durch Phosphorsalz und durch Borax. — Wäscht man das durch Ammoniak ausgefällte Hydroxyd mit Petroläther aus, so kommt man zu einem Stoff, der annähernd so viel Wasser enthält wie $Zr(OH)_4$. Das Hydroxyd ist in Wasser keineswegs löslich, dagegen nehmen die Halogenwasserstoffsäuren — ausgenommen Jodwasserstoff — und Salpetersäure es leicht auf. Von organischen Säuren ist Oxalsänre das beste Lösungsmittel. Das aus heiſser Lösung gefällte Hydroxyd löst sich stets langsamer als das aus kalter

[1] Amer. Chem. Soc. J. 20, 839—843. — [2] Daselbst, S. 273—276.

Lösung gewonnene. . Ammoniak und einige Ammonsalze lösen etwas Hydroxyd auf. — Das *Zirkonhydroxyd* absorbirt ziemlich beträchtliche Mengen Kohlensäure. *Kpl.*

J. Merritt Matthews. Die Darstellung der Zirkonnitride[1]). — Beim Erhitzen von *Zikontetrachlorid-Ammoniak*, $ZrCl_4 . 8 NH_3$, unter völligem Luftabschlufs im Stickstoffstrome auf Rothgluth entweicht Ammonchlorid und es hinterbleibt das Nitrid, Zr_3N_8, als leichtes, perlgraues Pulver; dieses giebt beim Erhitzen in Wasserstoff Ammoniak ab und *Zirkonmetall* bleibt zurück. Beim Erhitzen an der Luft erhält man Dioxyd. — Leitet man über erhitztes $ZrCl_4$ Ammoniak, so entsteht zuerst $ZrCl_4 . 4 NH_3$, das bei weiterem Erhitzen ein Nitrid, Zr_2N_3, als dunkelgraues Pulver hinterläfst, das in seinem Verhalten dem Zr_3N_8 durchaus ähnlich ist. *Kpl.*

S. H. Harris. Doppelcitrat von Ammonium und Zirkon[2]). — Bei Zusatz von Ammoncitrat zu einer Zirkonchloridlösung fällt ein weifser Niederschlag aus, der — nach Zirkon- und Ammoniakbestimmung — die Zusammensetzung $Zr_2(C_6H_5O_7)(NH_4)_3$ zeigt; er ist sehr zerfliefslich. *Kpl.*

J. Merritt Matthews. Ueber die Trennung des Eisens von Zirkon und einigen anderen Metallen[3]). — Nach einer Besprechung der bekannten Methoden zur Trennung von Eisen und Zirkon schildert der Verfasser sein neues Princip, das darauf basirt, dafs Eisenchlorid in absolutem Aether löslich ist, während Zirkonoxychlorid sich nicht darin löst. Zur Trennung wird die Chloridlösung beider Metalle eingedampft, der Rückstand mit wasserfreiem Aether behandelt und in die Lösung Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Das ungelöste Zirkon wird abfiltrirt. — Ebenso wie Zirkon kann man auch *Thorium*, *Cer*, *Titan*, *Lanthan*, *Praseodym* und *Neodgm* vom *Eisen trennen*, da die wasserhaltigen Chloride resp. die Oxychloride in Aether unlöslich sind. Die geschilderte Methode eignet sich auch zum Entfernen der letzten Spuren von Eisen aus Zirkonmaterial. *Kpl.*

Thorium.

Bohuslav Brauner. Ueber das Atomgewicht des Thoriums[4]). — Das nach der auf S. 532 beschriebenen Methode gereinigte Thoriummaterial wurde zu Atomgewichtsbestimmungen verwendet. Die Analyse des reinen Oxalates führte zu dem Mittelwerth

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 20, 843—846. — [2]) Daselbst, S. 871—872. — [3]) Daselbst, S. 846—858. — [4]) Chem. News 77, 160.

Th = 232,42, was mit der Zahl 232,45 von Krüfs und Nilson gut in Uebereinstimmung ist. *Kpl.*

G. Wyrouboff und A. Verneuil. Ueber die Trennung des Thoriums von den Ceriterden [1]). — Bei allen Methoden zur Trennung der Ceriterden bleibt das Thorium zum gröfsten Theile beim Cer. Handelt es sich nur darum, aus diesem das erstere zu entfernen, so kann man das Cer-Thorgemisch in salzsaurer Lösung mit wenig Phosphorsäure eindampfen; beim Aufnehmen mit Wasser bleibt das Thorium mit etwas Cer gemischt unlöslich zurück. — Eine völlige Befreiung des Thoriums von Cer dagegen erfolgt, wenn man die möglichst neutrale Nitratlösung des Gemisches mit Wasserstoffsuperoxyd versetzt und auf 60° erwärmt. Es fällt dann das Thorium in Form eines Superoxydsalzes aus, welches nur — wenn sehr viel Cer in der Lösung war — etwas von diesem Element enthält. Dies Cer kann dann durch wiederholte Fällung entfernt werden. Noch zweckmäfsiger ist es jedoch, aus solchen cerreichen Thorgemischen zuerst durch Ammoncarbonat das Thorium mit etwas Cer zu extrahiren und sodann erst mit Wasserstoffsuperoxyd zu trennen. — Die vorgeschlagene Methode kann auch zur quantitativen Bestimmung des Thors in Cergegenwart dienen, doch kann der Superoxydniederschlag weder direct verglüht noch mit Säuren gelöst werden, weil hierbei stets mechanische Verluste vorkommen. Es wird deswegen vom Filter abgenommen und in einem Gemisch von Ammoniumjodid und Chlorwasserstoffsäure unter Reduction gelöst; das Thorium wird als Hydroxyd nochmals gefällt. Bei Gegenwart von viel Cer ist die Fällung zu wiederholen. — Bei der *Abscheidung des Thoriums aus Ceriterden mit Kaliumazid* nach Dennis wird stets dem Thor auch Cer beigemengt bleiben, das durch wiederholte Fällung mit N_3K *nicht* entfernt werden kann. *Kpl.*

Wyrouboff und A. Verneuil. Ueber die industrielle Gewinnung des Thoriums [2]). — Das Princip der neuen technischen Gewinnung des Thoriums aus beliebigen Mineralien ist die im vorstehenden Referat besprochene Fällung mit Wasserstoffsuperoxyd. — Die Verarbeitung von *Monazit* geht folgendermafsen vor sich. Das Mineral wird mit Schwefelsäure aufgeschlossen, die Lösung verdünnt, vom Rückstand abgegossen und mit der Hälfte der zur vollständigen Fällung erforderlichen Oxalsäuremenge gefällt. Die ausfallenden, mit Phosphaten gemischten Oxalate werden gut gewaschen und in der Hitze mit einer 10 proc.

---

[1]) Compt. rend. 126, 340—343. — [2]) Daselbst 127, 412—414.

Natriumcarbonatlösung behandelt, die sie in Carbonate umwandelt. Diese wäscht man oxalsäurefrei, löst sie in möglichst wenig Salzsäure und behandelt die Lösung mit Baryumsuperoxyd in kleinen Portionen. Der röthliche Niederschlag enthält alles Thorium und etwa 20 bis 30 Proc. der anderen seltenen Erden. Er wird gewaschen und in Salzsäure gelöst. Aus der Lösung fällt man den Baryt mit Schwefelsäure; sodann wird sie verdünnt, bis sie 15 Proc. Säure enthält und wieder mit Oxalsäure gefällt. Die Oxalate werden mit einer concentrirten neutralen Ammoniumcarbonatlösung extrahirt, wobei alles Thor mit etwa 7 Proc. anderer Erden (speciell Yttererden) in Lösung geht. Die ammoniakalische Lösung der Oxalate fällt man mit Natronlauge, wäscht alle Oxalsäure aus dem Niederschlage aus und löst ihn in möglichst wenig Salpetersäure. Die Lösung verdünnt man so, dafs sie 2 Proc. Thorium enthält, sodann fällt man sie mit Wasserstoffsuperoxyd. Im Filtrat ist noch sehr wenig Thor. Der entstehende Thoriumniederschlag enthält noch 0,1 Proc. Cer, das man durch nochmalige Fällung mit Superoxyd entfernen kann. Das cerfreie Thorium enthält noch Schwefelsäure, Phosphorsäure und Kalk. Man löst es in Salzsäure, fällt die Lösung mit Oxalsäure, zersetzt das Oxalat mit Natronlauge und reinigt das alkalihaltige Hydroxyd in der sonst üblichen Weise. — Die Verfasser haben bei der Verarbeitung mehrerer Tonnen Monazit keine Andeutung des von Chroustschoff angekündigten Elementes *Russium* finden können. *Kpl.*

P. Truchot. Ueber das Vorkommen und die Gewinnung von Thorit, Monazit und Zirkon [1]). — Die drei in der Ueberschrift genannten Mineralien haben wegen der Verwendung des darin enthaltenen Thoriums und Zirkons in der Gasglühlichtindustrie grofse Bedeutung erlangt. *Thorit*, ($SiO_4Th + 2H_2O$), findet sich hauptsächlich in Norwegen. Die reinste Varietät (Orangit) enthält 71,65 Proc. ThO_2, weniger reine Sorten haben einen Thoroxydgehalt von 50 bis 58 Proc., wie die Analysentabelle zeigt. *Monazit*, ein Phosphat der Zusammensetzung $(CeLaDi)_2O_3P_2O_5$, enthält das Thorium in Form von Silicat oder von Phosphat. Es findet sich meistens in Form von „Monazitsand“, der durch Zersetzung von monazitführendem Granit und Gneifs entstanden ist. In den Sanden ist neben Monazit enthalten: *Zirkon*, *Xenotim*, *Fergusonit*, *Sphen*, *Rutil*, *Granat*, *Brookit*, *Ilmenit*, *Apatit*, *Magnetit*, bisweilen auch *Korund*, *Columbit*, *Samarskit*, *Gadolinit* und *Orthit*.

[1]) Chem. News 77, 134—135, 145—147.

Hauptfundstätten sind: Vereinigte Staaten (Nord- und Südcarolina, 1600 Quadratmeilen, Idaho), Canada (Ottawa), Brasilien (Bahia, Minas Geraes, Goyaz und Rio de Janairo), ferner findet er sich in England, Schweden, Norwegen und Frankreich. — Guter Monazitsand des Handels enthält 65 bis 70 Proc. Monazit. Derartige Proben von Nordcarolina zeigen einen Gehalt an ThO_2 von 0,125 Proc. bis 6,54 Proc. Der Verfasser theilt eine Zusammenstellung von Analysen des Monazits und des Monazitsandes mit und beschreibt, wie der letztere an der Fundstelle durch Schlämmen angereichert wird. — *Zirkon*, ($ZrO_2 . SiO_2$), wird neuerdings in Nordcarolina und Colorada, in Texas, sowie in sehr grofsen Quantitäten in Neuseeland gefunden. *Kpl.*

Bohuslav Brauner. Verfahren zur Trennung der Thorerde von den übrigen seltenen Erden. [D. R.-P. Nr. 97689 [1])]. — Man digerirt rohes Thoriumoxalat mit einer Lösung von Ammoniumoxalat und zwar nimmt man auf 1 Mol. Thorerde genau 4 Mol. Ammoniumoxalat. Nach dem Klären und Einkochen der Lösung setzt man einen Ueberschufs kalter concentrirter Salpetersäure zu, wodurch sich das saure Thoroxalat als colloidaler Niederschlag abscheidet, der beim Erwärmen krystallinisch wird. Der auf ein Saugfilter gebrachte, mit salpetersäure- oder oxalsäurehaltigem Wasser ausgewaschene Niederschlag erweist sich als chemisch reines Thoriumoxalat. *Op.*

W. Buddëus, Ludwig Preufsner und G. Oppenheimer. Verfahren zur Anreicherung des Thoroxydgehaltes von daran armen Monazitsand. [D. R.-P. Nr. 95061 [2])]. — Der das werthvolle Thoroxyd führende Monazitsand macht oft nur einen kleinen Theil der betreffenden Mineralien aus, die in diesem Falle die Verarbeitung auf Thoroxyd nicht lohnen. Um auch sie verwerthen zu können, schmilzt man die zerkleinerten Massen mit Aetznatron bei 400 bis 500°, wodurch ihnen die gesammte Phosphorsäure entzogen wird. Titaneisen und Zirkon werden dabei fast gar nicht angegriffen. Beim Auslaugen der Schmelze bleiben somit nur Titaneisen und Zirkon in gröberen Stücken und das Thor neben Cer, Lanthan und Didym in Form ihrer Oxyde als leichtes Pulver zurück. Man schlämmt die seltenen Erden ab und entfernt aus ihnen die Cerbasen durch Digestion mit wässeriger, schwefliger Säure. Nach diesem Verfahren werden beispielsweise aus 1000 kg Rohproduct 80 bis 220 kg eines angereicherten Monazitsandes mit 12,5 bis 16 Proc. Thoroxyd erhalten. *Op.*

[1]) Patentbl. 19, 440. — [2]) Daselbst, S. 2.

G. C. Schmidt. Ueber die vom Thorium und seinen Verbindungen ausgesandte Strahlung [1]). — Die Thatsache, dafs Thorium und seine Verbindungen eine den *Uranstrahlen* analoge Strahlung aussendet, hat der Verfasser bereits früher als Mme S. Curie festgestellt. Er führt einige Zahlen an, die beweisen, dafs Uransalze und Thorsalze die Ladung eines Elektrometers durch eine gegenübergestellte geladene Platte in ähnlicher Weise beeinflussen. Das Zeichen der Ladung ist ohne Einflufs. Die Strahlung geht auch durch ein dünnes Aluminiumblättchen hindurch. *Kpl.*

E. Hintz. Ueber die Untersuchung der Glühkörper des Handels [2]). — Bei 40 Glühkörperanalysen — deren Ergebnisse mitgetheilt werden — hatte sich herausgestellt, dafs neben circa 98 bis 99 Proc. ThO_2 und circa 1 Proc. Ce_2O_3 nebst wenig CaO und MgO meist nur Spuren der Oxyde von *Praseodym*, *Neodym*, *Yttrium und Zirkon* vorhanden sind. Es sollte deswegen festgestellt werden, ob die kleinen Beimengungen der letzteren Oxyde einen wesentlichen Einflufs auf die Leuchtkraft ausüben. War dies nicht der Fall, so konnte die complicirte analytische Methode vielfach vereinfacht werden, indem man auf die Einzelbestimmung der betreffenden Oxyde überhaupt verzichtete. Die von der Reichsanstalt ausgeführten photometrischen Messungen betrafen Glühkörper, zu deren Herstellung die folgenden Stoffe gedient hatten: 1. *Thornitrat* allein; 2. 100 Thle. Thorerde mit je 0,1 bis 0,2 und 1 Thl. Zirkonoxyd, Neodymoxyd, Praseodymoxyd, Lanthanoxyd und Yttererde; 3. 99 Thle. ThO_2 und 1 Thl. Ce_2O_3 mit je 0,1, 0,2 und 1 Thl. ZrO_2, Nd_2O_3 La_2O_3 und Y_2O_3; 4. 99 Thle. ThO_2, 1 Thl. Ce_2O_3 und 0,5 Thle. *Kalk* ohne weiteren Zusatz und mit den unter 3. angegebenen Mengen der anderen Oxyde. — Alle kalkhaltigen Strümpfe schrumpfen stark ein. ZrO_2, La_2O_3 und Y_2O_3 erhöhen in Mengen bis zu 1 Proc. das Lichtemissionsvermögen der Thorerde nicht. Das Gleiche gilt für die Gemische 3; doch bildet hier die Mischung mit 0,1 Proc. ZrO_2 insofern eine Ausnahme, als ihre Wirkung noch zweifelhaft ist. Demnach kommt es bei der Glühkörperanalyse hauptsächlich auf die Bestimmung des *Cer*gehaltes an. Diese läfst sich in einfacher Weise titrimetrisch nach v. Knorre ausführen (Oxydation des Cers mit Ammonpersulfat, Reduction mit bekannten Mengen Wasserstoffsuperoxyd und Titration des Ueberschusses mit Permanganat); es ist jedoch erforderlich, die vom Verfasser aufs Neue festgestellten Versuchsbedingungen genau einzuhalten. —

[1]) Compt. rend. 126, 1264. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. 37, 94—111.

Da nach dem Obigen in brauchbaren Glühstrümpfen wesentliche Kalkmengen nicht vorhanden sein können, so gestaltet sich die Glühkörperanalyse folgendermafsen. Der mittlere Theil der Strümpfe wird mit salpetersaurem Wasser extrahirt, das Gewebe verascht, die Asche aufgeschlossen und mit dem Extract vereinigt. 1. Einen aliquoten Theil der Lösung fällt man mit Oxalsäure, behandelt die Oxalate mit Ammonoxalat und bestimmt den ungelösten Rest, der neben wenig Thorium, das Cer, Neodym-, Lanthan- und Yttererde, sowie den Kalk enthält. Beträgt die Gesammtmenge dieser Erden nur circa 1 Proc. mehr als der wirkliche (titrimetrisch bestimmte) Cergehalt, so sind Fremderden nicht in einem Betrage vorhanden, der für die Lichtemission in Betracht kommt. Anderen Falles mufs man den Rückstand weiter verarbeiten. Im Filtrat der Oxalsäurefällung prüft man mikrochemisch auf Zirkon. 2. In einem anderen aliquoten Theil fällt man alle Edelerden — ausgenommen Zirkon — mit Oxalsäure und bestimmt sie, wobei allerdings aller Kalk mitgewogen wird. 3. Schliefslich bestimmt man den Cergehalt titrimetrisch. *Kpl.*

E. Hintz. Ueber die Untersuchung der Glühkörper des Handels [1]). — Die im vorstehenden Referat besprochenen Versuche wurden weiter ausgedehnt, indem festgestellt wurde, welcher Einflufs auf das Leuchtvermögen des Glühkörpers ausgeübt wird, wenn der Cer-Thormischung bis zu 2 Thln. Zirkondioxyd, Neodymoxyd, Lanthanoxyd und Yttriumoxyd zugesetzt werden. Das Ergebnifs war, dafs auch diese Zusätze das Leuchtvermögen nur wenig beeinflussen, woraus für die Analyse folgt, dafs die Gesammtmenge der neben Cer vorhandenen Erden ohne Schaden für das Leuchtvermögen bis auf 2 Proc. steigen darf. — Wenn nun aber der Zusatz der oben genannten Fremdoxyde (untersucht wurden Mischungen, die 5, 10 und 20 Proc. derselben enthielten) weiter gesteigert wird, so geht die Leuchtkraft der Strümpfe wesentlich zurück, während gleichzeitig ihre mechanische Beschaffenheit leidet. — Die weiteren Untersuchungen erstreckten sich auf die Beeinflussung des Leuchtvermögens durch wechselnden Zusatz von Ceroxyd zum Thoroxyd. Sowohl reine Thor- als auch reine Cerglühkörper geben keinen brauchbaren Leuchteffect und das Gleiche gilt von allen Glühkörpern, die mehr als 10 Proc. Ceroxyd enthalten. Der beste Effect wird mit der Mischung 99 Proc. ThO_2 + 1 Proc. CeO_2 erzielt. — Für die brauchbaren Glühkörper hat

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 37, 504—524.

der Verfasser auch Dauerbrennversuche angestellt, sowie Feststellungen über die Glühfarbe veranlafst. — Es soll nicht unterlassen werden, auf das für den Techniker wichtige und interessante sehr umfangreiche Zahlenmaterial hinzuweisen, dem noch viele Einzelheiten zu entnehmen sind. *Kpl.*

Bohuslav Brauner. Beiträge zur Chemie des Thoriums; vergleichende Untersuchung über die Oxalate der seltenen Erden[1]). — Bunsen hatte gefunden, dafs *Thoriumoxalat* sich in Ammonoxalatlösungen leicht auflöst, während die anderen seltenen Erden darin fast unlöslich sind. Diese Reaction hat der Verfasser eingehend studirt, um sie zur Grundlage einer exacten *Trennung des Thoriums von den dreiwerthigen seltenen Erden* zu machen. Die Löslichkeit des Thoroxalats in überschüssigem Ammonoxalat beruht auf der Bildung eines complexen *Ammoniumthoroxalates*, das von reinem Wasser hydrolytisch gespalten wird. Nach den Versuchen des Verfassers sind hierbei die folgenden Reactionsphasen anzunehmen:

a) $2Th(C_2O_4.NH_4)_4.7H_2O + aq \rightleftarrows$

b) $Th_2(C_2O_4)_6(NH_4)_4.xH_2O + 2(NH_4)_2C_2O_4 + (14-x)H_2O + aq \rightleftarrows$

c) $Th_2(C_2O_4)_5(NH_4)_2.7H_2O + 3(NH_4)_2C_2O_4 + 7H_2O + aq \rightleftarrows$

d) $2Th(C_2O_4)_2.6H_2O + 4(NH_4)_2C_2O_4 + 2H_2O + aq.$

Von diesen an der Reaction betheiligten Stoffen ist bisher nur das Doppeloxalat unter b) noch nicht isolirt worden. Es stellt sich also im System Thoriumoxalat, Ammonoxalat, Wasser ein von der Concentration und den relativen Mengen der Stoffe sowie der Temperatur abhängiges Gleichgewicht her, das dadurch charakterisirt ist, dafs bei gewöhnlicher Temperatur 0,14 bis 1,59 Mol. überschüssiges Ammonoxalat vorhanden sein müssen, um bei Gegenwart von 19 bis 1028 Mol. Wasser 1 Mol. Ammoniumthoroxalat in Lösung zu halten. Es hängt demnach vom Ammonoxalatgehalt der Lösung ab, welches Doppelsalz auskrystallisirt. Isolirt wurde zunächst das normale *Ammoniumthoroxalat*, $Th(C_2O_4.NH_4)_4 + 7H_2O$, das an feuchter Luft leicht in das Tetrahydrat und über Phosphorpentoxyd in das Anhydrid übergeht. Es bildet leicht stark übersättigte Lösungen, aus denen es in schönen Krystallen anschiefst. Unter bestimmten Concentrationsbedingungen wurde das Salz $Th_2(C_2O_4)_5.(NH_4)_2 + 7H_2O$ als amorph-colloidaler Niederschlag erhalten, der nach Monaten krystallinisch wurde. — Die Versuche über die *Löslichkeit der Oxalate*

[1]) Chem. Soc. J. 73, 951—985.

der anderen seltenen Erden führten zu folgendem Ergebnifs: In einer Lösung von 1 Thl. Ammonoxalat in 38 Thln. Wasser lösen sich bei 20° die Oxalate von

	La_2O_3	Pr_2O_3	Nd_2O_3	Ce_2O_3	Y_2O_3	ThO_2
im Verhältnifs	1 :	1,13 :	1,44 :	1,80 :	10,99 :	2663,00,

die absolute Löslichkeit des *Lanthanoxalates* beträgt unter diesen Verhältnissen in 38 g Wasser 0,000233 g. Es nimmt also die Tendenz zur Bildung complexer Oxalate mit steigender Basicität der Erden stark ab. — Ein ähnliches Verhalten zeigt sich beim Auflösen der Oxalate in normaler Schwefelsäure. Es zersetzen 100 ccm der Säure die folgenden Oxalatmengen in Grammen:

Th	Nd	Pr	Ce	Y	La
0,018102	0,10034	0,12327	0,16360	0,17258	0,25606.

Hierbei wurde die Bildung von Oxalosulfaten nicht beobachtet. Für die Trennung der Erden ergeben sich aus diesem Verhalten wichtige Regeln. — Bei der Einwirkung von Oxalsäure auf eine Lösung von Thoroxalat in Ammonoxalat bildet sich das *saure Thoroxalat*, $Th_2H_2(C_2O_4)_5 + 9H_2O$; Mineralsäuren geben unter gleichen Verhältnissen Gemische dieses Salzes mit dem neutralen Oxalat. Das saure Oxalat wird durch starke Salpetersäure bei 100° in Neutralsalz verwandelt, indem ein Theil der Oxalsäure oxydirt wird. Das Neutralsalz widersteht bei 100° der weiteren Einwirkung der Salpetersäure, während unter den gleichen Verhältnissen die Oxalate der anderen seltenen Erden in Nitrate übergeführt werden. — Unter Berücksichtigung aller dieser Thatsachen wird nun die Trennung des Thoriums von den anderen seltenen Erden folgendermafsen ausgeführt. Die siedendheifse, stark salpetersaure Thoriumsalzlösung wird durch tropfenweisen Oxalsäurezusatz gefällt, bis einige Tropfen keinen Niederschlag mehr erzeugen. Das gefällte und ausgewaschene Oxalat, $[Th(C_2O_4)_2 + 6H_2O]$ (1 Thl.) wird bei 100° mit 2 Thln. Wasser und 0,96 Thln. Ammonoxalat behandelt; die Lösung verdünnt man mit Wasser und läfst sie sich klären; sodann hebert man sie von den Verunreinigungen (Ceroxalat u. s. w.) ab, concentrirt sie stark und behandelt sie mit Salpetersäure auf dem Wasserbade. Der zuerst colloidale Niederschlag geht allmählich in ein schweres Krystallpulver über, während die anderen seltenen Erden gelöst werden. Das erhaltene Thoriumoxalat ist sehr rein; es löst sich in kochender concentrirter Salpetersäure und schliefslich erhält man Krystalle von $Th(NO_3)_4 + 5H_2O$. *Kpl.*

Carl Glaser. Versuche über die Zusammensetzung eines sauren Thoriumoxalates [1]. — Dem aus einer Auflösung von Thoriumoxalat in Ammonoxalat durch Salzsäure gefällten Stoff war die Zusammensetzung $ThH_2(C_2O_4)_3 + 2H_2O$ zugeschrieben worden. Die fortgesetzten Versuche des Verfassers zeigten nun neuerdings, dafs durch Salzsäure vermuthlich kein einheitlicher Stoff, sondern ein Gemisch von neutralem Oxalat mit sauren Oxalaten gefällt wird. *Kpl.*

Seltene Erden.

O. Boudouard. Ueber den Monazitsand von Nordcarolina [2]. — Einleitend besprach der Verfasser das Vorkommen und die Zusammensetzung der Monazitsande. Der Werth derselben hängt in erster Linie von ihrem Gehalte an Thoroxyd ab, der ein sehr wechselnder ist. Die reichsten Sande von Nordcarolina liegen in der Nähe von Brindletown und in der Grafschaft Cleveland. Die ersteren enthalten 4 bis 6,6 Proc., letztere 2,76 Proc. Thor. Verfasser hat sich drei Jahre mit der Untersuchung dieser Monazitsande beschäftigt. Die quantitative Analyse des Minerals wird folgendermafsen durchgeführt: 20 g fein pulverisirtes Mineral werden mit 40 g Natriumcarbonat bis zum ruhigen Schmelzen erhitzt, die Schmelze mit Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction behandelt und in der erhaltenen Lösung Phosphorsäure und Kieselsäure bestimmt. Der unlösliche Rückstand wird mit dem halben Gewichtstheil Schwefelsäure wiederholt zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit Wasser aufgenommen. Eine vollständige Aufschliefsung konnte nicht erzielt werden. Der zurückbleibende Antheil ist als „unlöslicher Rückstand“ bezeichnet. Die durch Zusatz von Natriumsulfat ausgefällten Doppelsulfate werden mit gesättigter Natriumsulfatlösung gewaschen; ungelöst bleiben hierbei die Erden der Cergruppe in Form der Doppelsulfate, welche mit Aetznatron zersetzt werden. Die gebildeten Oxyde werden nach ihrer Ueberführung in die Nitrate mit 5 Thln. Kaliumnitrat auf 340° erhitzt. Die Schmelze wird mit Wasser aufgenommen, das Cer als Dioxyd bestimmt und aus dem Filtrat Lanthan und Didym mit Ammoniak gefällt. Aus den Mutterlaugen der Doppelsulfate werden mit Ammoniak die unlöslichen Oxyde ausgefällt, die gefällten Oxyde kurze Zeit mit Königswasser gekocht, wodurch Titan als Metatitansäure ausfällt. Aus der

---

[1] Zeitschr. anal. Chem. **37**, 25—28. — [2] Bull. soc. chim. [3] **19**, 10—13.

neutralisirten Lösung werden hierauf mittelst Oxalsäure die Oxalate des Thors und der Yttererden gefällt und aus dem Oxalatgemisch das Thorium als Kaliumdoppelsulfat isolirt. Es verbleiben in der Lösung noch Zr, Fe, Al, Be, Mg und das noch nicht ausgefällte Titan. Zirkon und Titan werden als Hyposulfite ausgeschieden, Eisen, Aluminium und Beryllium mittelst Ammoniak in Gegenwart von Ammoniumchlorid gefällt. Zirkon wird vom Titan durch das Zirkon-Kaliumsulfat getrennt, Beryllium vom Eisen und Aluminium durch Digestion mit Ammoniumcarbonat. Die durchgeführten Analysen ergaben das folgende Resultat: 9,56 SiO_2, 6,63 TiO_2, 39,48 P_2O_5, 2,42 ThO_2, 5,75 ZrO_2, 12,50 CeO_2, 8,07 $Di_2O_3 + La_2O_3$, 0,48 Yttererden (M_2O_3), 9,85 $Fe_2O_3 + Al_2O_3$, Spuren von Be_2O_3, 3,74 MgO, Spuren von Kalk, 0,20 Gas und 1,55 unlöslicher Rückstand. *Dz.*

G. Wyrouboff und A. Verneuil. Ueber die condensirten Oxyde der seltenen Erden[1]). — Die Oxyde der seltenen Erden polymerisiren sich unter dem Einflusse der verschiedensten Ursachen und bilden condensirte Oxyde, welche sich von den einfachen Oxyden in ihrem Verhalten bedeutend unterscheiden. Besonders das Cerocerioxyd polymerisirt sich mit gröfster Leichtigkeit. Löst man das Oxydhydrat in Salpetersäure, so erhält man bei Zusatz von Wasser einen Niederschlag, den man hingegen nicht erhält, wenn man die Lösung vorher erhitzt oder einige Zeit stehen läfst. Der erhaltene weifse, gelatinöse Niederschlag löst sich in Wasser und ist aus dieser sauer reagirenden Lösung durch verdünnte Salpetersäure oder Salzsäure fällbar, hingegen löslich beim Erwärmen mit concentrirter Säure. Die Verbindung hat die Formel $(Ce_3O_4)NO_3H$. Das aus derselben durch Alkali regenerirte Oxyd ist verschieden von dem aus dem Neutralsalze $(Ce_3O_4).(N_2O_5)_4$ hergestellten Oxyd. Die in den Lehrbüchern enthaltene Angabe, dafs das durch Calciniren des Oxalats erhaltene Oxyd durch Salpetersäure nicht angegriffen wird, ist unrichtig, indem dieses Oxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur von 2- bis 3 proc. Säure angegriffen wird, im Falle die Calcinirung bei Temperaturen unter 500° vorgenommen wurde. Es entsteht hierbei eine gelatinöse Verbindung, welche mit Wasser eine milchige, sauer reagirende Lösung bildet, die durch 2 proc. Salpetersäure wieder fällbar ist. Der bei 130° getrocknete Niederschlag ist von hellgelber Farbe und hat die Zusammensetzung $(Ce_3O_4)_5 . HNO_3$. Das daraus hergestellte Oxyd ist im feuchten Zustande weifs, trocken von

[1]) Compt. rend. 127, 863—866.

gelber Farbe. Selbst concentrirte, siedende Salzsäure reducirt nur Spuren des Niederschlages; ebenso wirken auch $HCl + JK$ nur äufserst schwer ein. Wird dieses Oxyd bei 1500° calcinirt, so erhält man ein weifses, durch Salpetersäure nicht angreifbares Oxyd von der Formel $(Ce_3O_4)_{n > 20}$. Die erhaltenen Producte sind gesättigte oder saure Verbindungen der beiden Oxyde $(Ce_3O_4)_4$ und $(Ce_3O_4)_{20}$, welche die Rolle zweiwerthiger Radicale spielen. Das zuletzt angegebene Oxyd kann durch Erhitzen mit Salpetersäure im Rohre auf 180° depolymerisirt werden und es entstehen je nach der Dauer des Erhitzens die einfacheren Producte. Das Oxyd $(Ce_3O_4)_4$ wird durch verdünnte Salpetersäure leicht depolymerisirt. Auch die Thorerde bildet ähnliche polymerisirte Producte. Bei der Calcinirung des Chlorids, Oxalats, Nitrats oder Hydroxyds bei Rothgluth entsteht ein Gemenge von zwei Polymeren, welche durch Fällung ihrer wässerigen Lösung mit immer concentrirterer Salpetersäure getrennt werden. Ihre Formeln sind $(ThO)_{12}.HNO_3$ und $(ThO)_5.HNO_3$. Auch das Lanthanoxyd und Didymoxyd condensiren sich, während die polymerisirten Oxyde der Yttererden neutrale und saure Salze, $(YO)_4N_2O_6H_2$ und $(YO)_4(N_2O_6H_2)_2$, geben. Die beschriebenen Verbindungen des Cers und Thors haben die Eigenschaft, durch Schwefelsäure gefällt zu werden, wodurch die gesammte gebundene Säure eliminirt, aber nur die Hälfte ersetzt wird. Es werden also die löslichen, sauren Salze in neutrale, unlösliche verwandelt. Die Salze $(Ce_3O_4)(N_2O_6H_2)_2$ und $(Ce_3O_4)_{20}(N_2O_6H_2)_2$ bilden so die unlöslichen Sulfate $(Ce_3O_4).H_2SO_4$ und $(Ce_3O_4)_{20}.H_2SO_4$. *Dz.*

Göste Bodman. Ueber die Isomorphie zwischen den Salzen des Wismuths und den seltenen Erden. [Vorläufige Mittheilung[1]).] — Nach dem Mendelejeff'schen Schema sollte zwischen den Salzen des dreiatomigen Wismuths und den dreiatomigen seltenen Erden Scandium, Yttrium und Lanthan Isomorphie herrschen. Es wurde versucht, Mischkrystalle zwischen Wismuthnitrat einerseits und den Nitraten von Yttrium, Lanthan und Neodym andererseits zu erhalten. Die besten Resultate wurden mit Neodym erzielt. Die erhaltenen Mischkrystalle aus neodymarmen Lösungen entsprechen der allgemeinen Formel $(BiDi)(NO_3)_3 + 5\,aq$, die Krystalle aus wismutharmen Lösungen der Formel $(DiBi)(NO_3)_3 + 6\,aq$. In letzterem Falle richtet sich also der Wassergehalt nach dem Neodymnitrat, welchem 6 Mol. Wasser zukommen. Zwischen den Nitraten des Wismuths und Neodyms ist also Isodimorphie con-

[1]) Ber. 31, 1237—1240.

statirbar. Auch aus Lösungen von Nitraten von Lanthan und Yttrium und Wismuthnitrat sind Krystalle erhalten worden, deren specifisches Gewicht und chemische Zusammensetzung auch Mischkrystalle vermuthen lassen. Die Untersuchung soll fortgesetzt werden. *Dz.*

O. Boudouard. Ueber das Cerium [1]). — Der wesentliche Inhalt dieser Abhandlung ist bereits in einer früheren Arbeit des Verfassers [2]) angegeben. Die frühere Mittheilung ist insofern erweitert, als die Mengen der bei den vorgenommenen Krystallisationen erhaltenen Sulfate bezw. Oxyde der einzelnen Fractionen angegeben werden. *Dz.*

Bohuslav Brauner. Ueber die zusammengesetzte Natur des Cers [3]). — Verfasser hat früher (1882) gezeigt, dafs das aus dem Cerit hergestellte Cer ein Element enthält, dessen höheres Oxyd gelbe, dessen niederes Oxyd weifse Salze bildet, obwohl das höhere Oxyd desselben weit weniger beständig ist als das Certetroxyd. Später ergab sich, dafs diese Substanz in den Mutterlaugen nach der Abscheidung des Cers als Sulfat zurückblieb. Aus verschiedenen Fractionen isolirte Verfasser Substanzen, deren Atomgewicht mit dem Uebergange der Farbe von weifs bis rothbraun zunahm, wobei gleichzeitig auch der Sauerstoffgehalt der durch Calcination der Oxalate enthaltenen Oxyde zunahm. Es ist nicht ausgeschlossen, dafs hier ein Element vorhanden ist, welches ähnlich dem Gadolinium kein charakteristisches Spectrum aufweist. *Dz.*

W. Muthmann. Ueber die Werthigkeit der Ceritmetalle [4]). — Die Dampfdichte irgend einer der Verbindungen der seltenen Erdmetalle konnte noch nicht bestimmt werden, da flüchtige Verbindungen nicht bekannt sind. Als einziger Beweis für die Formeln Ce_2O_3, La_2O_3 u. s. w. sind die Bestimmungen der specifischen Wärme von Cer, Lanthan und Didym, welche für alle drei Metalle auf ein Atomgewicht 140 führten. Wyrouboff hat bei den Silico-Wolframaten des Calciums, Thors und Cers Isomorphie gefunden und zog daraus den Schlufs, dafs die Cermetalle und das Thorium zweiwerthig sind. Bei Vorhandensein von sehr complicirten Säuren oder Metallsäuren ist es nach Ansicht des Verfassers unrichtig, aus Isomorphieverhältnissen überhaupt Schlüsse auf die Werthigkeit zu ziehen, weil gerade da eine isomorphe Vertretung von zwei dreiwerthigen durch drei zweiwerthige Atome sehr leicht möglich ist. In diesen Fällen bestimmt das Säure-

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 19, 59—64. — [2]) JB. f. 1897, S. 1031. — [3]) Chem. News 77, 160—161. — [4]) Ber. 31, 1829—1836.

molekül allein die Krystallform des Salzes. Verfasser versucht nun mit Hülfe der physikalisch-chemischen Methoden die Werthigkeit der seltenen Erden zu bestimmen. Die Arbeiten Ostwald's in Gemeinschaft mit Walden und Bredig ergaben, dafs Neutralsalze ein um so gröfseres Gefälle der äquivalenten Leitfähigkeit bei steigender Concentration zeigen, je höher die Basicität der Säure und die Werthigkeit des Kations ist, und zwar gilt wenigstens angenähert die Formel $C . n_1 . n_2 = \mu_{32} - \mu_{1024}$, wo C eine Constante ist, die zwischen 9 bis 11 schwankt. Aus gemeinschaftlich mit E. Baur vorgenommenen Leitfähigkeitsbestimmungen für einige reine Lanthansalze ergab sich im Vergleich zu den diesbezüglichen Werthen für Magnesiumsalze die Dreiwerthigkeit des Lanthans. Die Löslichkeit des wasserfreien Cerchlorids in absolutem Alkohol wurde benutzt, um nach der Methode der Siedepunktserhöhung das Molekulargewicht zu bestimmen. Der gefundene Werth entspricht der Formel $CeCl_3$, womit die Trivalenz der sogenannten seltenen Erdmetalle als sicher festgestellt erscheint. *Dz.*

J. Koppel. Das Certetrachlorid und einige seiner Doppelverbindungen [1]. — Bei der Darstellung des Tetrachlorids mufs die Gegenwart von Wasser ausgeschlossen sein. Reines Cerdioxydhydrat wurde in Methyl-, Aethylalkohol oder Aether vertheilt, mit trockenem Salzsäuregas behandelt, wobei das Cer mit gelbbrauner Farbe in Lösung geht. Die Untersuchung der Lösung ergab mit Sicherheit die Existenz des Certetrachlorids in der alkoholischen und ätherischen Lösung. Es gelang nicht, die Verbindung im festen Zustande zu isoliren, da nach dem Verdunsten des Lösungsmittels Zersetzung unter Abspaltung von Chlor eintrat. Es wurde hierauf mit Erfolg versucht, Doppelverbindungen mit anderen Chloriden, speciell den Chlorhydraten organischer Basen herzustellen. Hierbei wurde das käufliche Ceroxalat als Ausgangsproduct gewählt. Dargestellt wurde das *Dipyridincerhexachlorid*, *Dichinolincerhexachlorid* und *Ditriäthylamincerhexachlorid*. Die Darstellung der Doppelsalze des Certetrachlorids mit Ammoniumchlorid und Kaliumchlorid wurde versucht durch Eintragen von zerriebenem, trockenem Ammonium- bezw. Kaliumcarbonat in die stark salzsaure, alkoholische Cerlösung, Filtration des überschüssigen Carbonats und Ausschüttelung mit Aether. Es gelang aber nicht, die Verbindungen trocken zu erhalten, da sie sich vorher zersetzten. Verfasser läfst die Frage offen, ob „wirkliche Doppel-

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 18, 305—311.

salze“ oder „complexe Verbindungen“ vorliegen. Doch ist die letztere Auffassung, also die Ableitung von einer hypothetischen Cerichlorwasserstoffsäure, H_2CeCl_6, die wahrscheinlichere. Die Bildung der schwer löslichen, organischen Doppelchloride kann dazu dienen, das Cer aus einem Gemische der Ceriterden, ohne die sonst üblichen langwierigen Fractionirungsmethoden durchzuführen, im reinen Zustande zu gewinnen. *Dz.*

André Job. Ueber neue Verbindungen der Ceritmetalle[1]. — Die Oxalate der Ceritmetalle werden durch concentrirte Salzsäure in der Wärme in Lösung gebracht. Beim Erkalten der Lösung scheiden sich sehr schöne Krystalle aus, die sich in der Zusammensetzung nach von den ursprünglichen Oxalaten wesentlich unterscheiden. Es entsteht auf diese Weise eine Verbindung von der Zusammensetzung $(C_2O_4)_2Cl_2La_2 + 5H_2O$. Das gebildete *Lanthanoxalochlorid* entsteht also durch Ersatz eines Moleküls Oxalsäure durch zwei Moleküle Salzsäure. Durch siedendes Wasser wird die Verbindung zersetzt unter Bildung von löslichen Chloriden und unlöslichem Oxalat nach der Gleichung: $3[(C_2O_4)_2Cl_2La_2] = 2[(C_2O_4)_3La_2] + La_2Cl_6$. Die Substanz kann während einiger Stunden auf 120° erhitzt werden, ohne sich zu zersetzen. Bei 230° verliert sie das Krystallwasser. Für die Herstellung der Verbindung wurde als Ausgangsmaterial cer- und didymfreies Lanthan verwendet. Die Abwesenheit von Cer konnte nach der folgenden neuen Methode festgestellt werden. Fast alle Salze der Ceritmetalle sind in einer concentrirten Lösung von neutralem Kaliumcarbonat löslich. Durch einen Tropfen Wasserstoffsuperoxyd wird durch eine intensiv rothe Färbung das Vorhandensein relativ gröſserer Mengen von Cer angezeigt. Doch selbst bei einer Verdünnung von $^1/_{250000}$ entsteht noch eine Gelbfärbung. Auch vom Cer und Didym wurden analoge Oxalochloride dargestellt. Es existiren auch Oxalobromüre und -jodüre. Wird das Lanthanoxalochlorid erhitzt, so wird kein Chlor abgegeben. Der Rückstand hat genau die Zusammensetzung $La_2O_2Cl_2$. Auf diese Weise lassen sich die Oxychloride der Ceritmetalle leicht herstellen. Aus einer verdünnten, salzsäurehaltigen Lösung enthalten die ausgefällten Oxalate ziemlich beträchtliche Mengen Oxalochlorid. Hierdurch wird es erklärlich, warum bei der Bestimmung der Atomgewichte durch das Calciniren der Oxalate und Sulfate verschiedene Zahlen erhalten wurden. *Dz.*

[1]) Compt. rend. **126**, 246—248.

W. Muthmann und H. Rölig. Ueber die Löslichkeit des schwefelsauren Ceroxyduls in Wasser [1]). — Bei der Trennung der Ceritmetalle spielt die Löslichkeit gewisser Salze eine grofse Rolle. Solche Löslichkeitsbestimmungen sind bisher nur zum geringen Theile ausgeführt. Das zu den Versuchen verwendete Cerosulfat wurde aus Cerit dargestellt. Das Rohmaterial wurde geglüht, mit concentrirter Salzsäure aufgeschlossen, die Oxalate aus saurer Lösung gefällt, verglüht und das Erdengemisch in Salpetersäure aufgelöst. Mit Ammonnitrat im geringen Ueberschusse wurde nun das Ceriammonnitrat gefällt, durch zehnmaliges Umkrystallisiren gereinigt und war nach der Formel $Ce(NO_3)_4 . 2 NH_4NO_3 + H_2O$ zusammengesetzt. Nach der Reduction der Ceriverbindung durch Kochen mit wenig Alkohol wurde die völlig farblose Lösung, mit Oxalsäure gefällt, die Oxalate verglüht. Das erhaltene Dioxyd war von weifser Farbe, also didymfrei. Beim Erhitzen wird das Dioxyd citronengelb, beim Erkalten wieder weifs; im Wasserstrome wird es auch bei beginnender Gelbgluth nicht reducirt. Es wird nicht verändert beim Kochen mit Salpetersäure, Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure, auch nicht nach Zusatz von schwefliger Säure oder Alkohol; angesäuerte Jodkaliumlösung reducirt langsam beim Kochen unter Jodausscheidung. Die Ueberführung in Cerosulfat geschieht durch Abrauchen mit concentrirter Schwefelsäure und Erhitzen des orangerothen, in der Hitze braunrothen Cerisulfats auf 600°. Das erhaltene reinweifse Cerosulfat löst sich beim Eintragen in Eiswasser vollständig. Es konnten aus wässeriger Lösung drei verschiedene Hydrate hergestellt werden. Das Pentahydrat, $Ce_2(SO_4)_3 . 5 H_2O$, bildet schöne, zu Büscheln vereinigte, primatische Kryställchen; es entsteht immer in neutraler Lösung, wenn die Temperatur höher als 74° ist und wurde durch Eindampfen verdünnter Lösungen auf dem Wasserbade erhalten. Werden Cerosulfatlösungen zwischen 30 bis 74° eindunsten gelassen, so entstehen rhombische Pyramiden von der Formel $Ce_2(SO_4)_3 . 8 H_2O$. Das Dodekahydrat, $Ce_2(SO_4)_3 + 12 H_2O$, wird durch Auflösung von wasserfreiem Cerosulfat in Eiswasser, bis die Flüssigkeit zu opalesciren beginnt, erhalten. Die Arbeitsweise bei den mit den drei Hydraten durchgeführten Löslichkeitsbestimmungen ist näher beschrieben, die Resultate in Tabellen und Curvenbildern zusammengestellt. Mit steigender Temperatur nimmt die Löslichkeit aller drei Hydrate ab. Die Umwandlung des Pentahydrats in das Octohydrat geht bei 72° vor sich, die

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 16, 450—462.

des Octo- in das Dodekahydrat bei 27,5°. Zum Schlufs bespricht der Verfasser die Abhandlung von W. W. J. Nicol „über die Uebersättigung und ihre Abhängigkeit von der Krystallform“[1]. *Dz.*

W. Muthmann und H. Rölig. Ueber Trennung der Ceritmetalle und die Löslichkeit ihrer Sulfate in Wasser[2]. — Reines Lanthansulfat wurde aus den Mutterlaugen von der Cerdarstellung, sowie aus käuflichem, rohem Didymcarbonat hergestellt. Cer wird von den übrigen Erden durch Oxydation mit Permanganat bei Gegenwart von Zinkoxyd getrennt, wobei das Dioxyd fast rein ausfällt. Aus dem cerfreien Filtrat wird zunächst das Zink entfernt, hierauf mittelst Kaliumsulfat Lanthan und Didym ausgefällt, während die Yttererden in Lösung verbleiben. Aus der neutralen Nitratlösung fällt Magnesia zunächst Didym aus und erst später mengt sich Lanthan dem Niederschlage bei. Es wird so lange Magnesia zugesetzt, bis das Filtrat keine Spur eines Absorptionsstreifens mehr aufweist und dann das Lanthan mit Ammonoxalat gefällt. Das wasserfreie Lanthansulfat löst sich in allen Verhältnissen in Wasser. Diese Lösung ist übersättigt in Bezug auf das Hydrat, $La_2(SO_4)_3 . 9 H_2O$, und gesättigt in Bezug auf das Anhydrid. Das hergestellte Didymsulfat bestand schätzungsweise aus 30 Proc. Praseodym- und 70 Proc. Neodymsulfat. Die Mengen beider Salze können aproximativ durch Vergleich der Intensität der Absorptionsstreifen mit einer Lösung von bekanntem Gehalt ermittelt werden. Auch das erhaltene Sulfatgemisch ist in Eiswasser sehr leicht löslich. Das Praseodymsulfat lieferte ein Dodeka-, Octo- und Pentahydrat; vom Neodymsulfat scheint nur ein Octohydrat zu existiren, das dem entsprechenden Praseodymsulfat isomorph ist. Die gröfste Aehnlichkeit in Bezug auf Hydratbildung und Löslichkeit der Sulfate besteht zwischen Cer und Praseodym. Das Lanthansulfat zeigt in jeder Beziehung die gröfste Abweichung von den übrigen Salzen. Sein Oxyd ist das am meisten basische; das Sulfat zeigt die geringste Löslichkeit. Bei einem Vergleiche von Praseodym- und Neodymsulfat fällt die aufserordentlich grofse Differenz in der Löslichkeit, besonders bei niederen Temperaturen auf. Durch wiederholte Krystallisation gelingt es, eine Trennung der beiden Sulfate zu erzielen. *Dz.*

G. Wyrouboff und A. Verneuil. Ueber die Trennung der Thorerde von den Ceriterden[3]. — Ueber den wesentlichen In-

[1] JB. f. 1897, S. 165. — [2] Ber. 31, 1718—1731. — [3] Bull. soc. chim. [3] 19, 219—227.

halt der Arbeit ist oben, S. 527, nach anderer Quelle berichtet worden. *Dz.*

P. Mengel. Ueber die Trennung des Cers von Lanthan und Didym und seine quantitative Bestimmung in Gemischen mit letzteren [1]. — Die Sauerstoffentwickelung bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Cerdioxyd, die Chlorentwickelung mit Salzsäure beweisen, dafs das Cerdioxyd zur Gruppe der Polyoxyde vom Typus des PbO_2, MnO_2 u. s. w. gehört, jedoch als solches leichter Salze zu bilden im Stande ist, als letztere. Das Praseodymsuperoxyd hingegen gehört zu den eigentlichen Superoxyden vom Typus des H_2O_2, BaO_2 u. s. w. Als sehr geeignetes Oxydationsmittel für die Ueberführung des Cers in die höhere Oxydationsstufe erwies sich das Natriumsuperoxyd. Zu einer beliebigen Ceroxydulsalzlösung wird unter stetem Umrühren eine Lösung von Natriumsuperoxyd in Eiswasser zugesetzt. Der rothbraune Niederschlag wird mit heifsem Wasser gewaschen und bei 120 bis 130° getrocknet, wobei die rothbraune Farbe in hellbraun bis gelb übergeht. (Das Cerdioxydhydrat löst sich in Salzsäure und Jodkalium leicht unter Ausscheidung von Jod, während das wasserfreie Dioxyd nur im zugeschmolzenen Rohre beim Erwärmen in Lösung geht.) Der Niederschlag wird dann in kleinen Portionen in Salpetersäure eingetragen und löst sich hierbei ohne Entbindung von Sauerstoff. Das Cer wird dann als Ammondoppelsalz abgeschieden. Das Verfahren hat vor dem Auer'schen [2] den Vortheil, dafs es bei jedem beliebigen Cergehalte durchgeführt werden kann; weiter ist das Natriumsuperoxyd ein bequemeres Oxydationsmittel als das bei anderen Verfahren (Mosander) angewendete Chlor. — Die Untersuchungen mit den Erdgemischen führten noch zu folgenden Resultaten: Durch starkes Glühen der Oxalate der Ceriterden bei Luftzutritt wird nicht nur das Cer vollständig zu Cerdioxyd oxydirt, sondern es entsteht auch das Superoxyd des Praseodyms, welches die Braunfärbung des Oxydgemisches bedingt. Während ein Gemisch von Lanthan- und Didymoxyd, welches bei 400 bis 500° unter Braunfärbung Sauerstoff aufnimmt, denselben bei Weifsgluth wieder abgiebt und dabei eine graue Farbe annimmt, tritt letzteres nicht ein, wenn Cer zugegen ist, was auf eine in der Hitze beständige Verbindung zwischen Ceroxyd und Praseodymsuperoxyd hinweist. Auf Grund dieser Thatsachen sind die oxydimetrischen Methoden für die quantitative Bestimmung des Cers in den Ceriterden, wenn die Oxyde an der Luft geglüht

[1] Zeitschr. anorg. Chem. 19, 67—77. — [2] JB. f. 1884, S. 392.

wurden, nicht anwendbar und liefern dieselben nur dann annähernde Werthe, wenn nicht viel Praseodym zugegen ist, welche Bedingung in der Praxis meist erfüllt ist. *Dz.*

G. Urbain. Ueber die Natur des Didyms, welches das aus den Monazitsanden dargestellte Yttrium begleitet [1]). — Das Didym, welches mit den ersten Fractionen bei der Krystallisation der Aethylsulfate der Yttererden zur Ausscheidung gelangt (vgl. das Referat auf S. 550) und auf die angegebene Weise abgeschieden wird, zeigt alle charakteristischen Eigenschaften des Neodyms, ist aber mit anderen Erden vermischt. Bemerkenswerth ist, dafs unter den Banden des Praseodyms, welche in dieser neodymreichen Substanz beobachtet werden können, das Band $\lambda = 469$ gut sichtbar ist, während die Banden $\lambda = 444$ und $\lambda = 482$ zweifelhaft sind. *Dz.*

Harry C. Jones. Bestimmung des Atomgewichtes von Praseodym und von Neodym [2]). — Einleitend werden die über diesen Gegenstand erschienenen zahlreichen Arbeiten besprochen. Als Ausgangsmaterial der Untersuchung wurden $1^1/_4$ kg des Doppelnitrats des Praseodyms und Ammoniums verwendet. Die spectroskopische Untersuchung ergab geringe Mengen von Neodym, Cer und Lanthan. Behufs Reinigung wurde das Salz in schwach salpetersaurem Wasser gelöst und eingedampft bis zur Abscheidung von Krystallen. Die Lösung wurde dann gekühlt, bis ein Theil des Doppelnitrats abgeschieden war und diese Operation nach dem Eindampfen der restirenden Flüssigkeit mehrere Male wiederholt, bis über zwei Drittel des Materials auskrystallisirt waren. Die ersten Krystalle enthielten die Hauptmenge des Lanthans, die Mutterlauge das vorhandene Neodym, während der dazwischen liegende Theil das reinste Praseodym enthielt. Aus der Lösung desselben wurde das Praseodym mit Oxalsäure gefällt, das Oxalat wieder in Nitrat verwandelt. Dieses wurde in einen Ueberschufs von Wasser eingegossen, wodurch noch vorhandenes Cer als basisches Nitrat zur Abscheidung gelangte. Das endlich erhaltene Praseodym enthielt nur noch eine Spur Lanthan. Zur Bestimmung des Atomgewichtes wurde das Superoxyd in einer Wasserstoffatmosphäre zu Sesquioxyd reducirt und dieses in Sulfat übergeführt. Das verwendete Oxyd war von schwarzbrauner Farbe und hatte alle Eigenschaften der Superoxyde. Das Atomgewicht, berechnet aus zwölf Bestimmungen, ergab sich zu 140,45, bezogen auf O = 16, oder zu 139,4, bezogen auf O = 15,88. Zur Dar-

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 19, 381—382. — [2]) Amer. Chem. J. 20, 345—358.

stellung von reinem Neodymoxyd wurden 2 kg des Doppelnitrates von Neodym und Ammonium als Ausgangsmaterial verwendet. Das aus dem Oxalat schliefslich rein hergestellte Oxyd besafs keine einem Superoxyd zukommenden Eigenschaften, löste sich in Schwefelsäure ohne Sauerstoffentbindung und erlitt beim Erhitzen im Wasserstoffstrome keinen Gewichtsverlust. In der Hitze war das Oxyd von bläulicher Farbe. Auch hier wurde die Atomgewichtsbestimmung durch Ueberführung in das Sulfat durchgeführt und ergab, bezogen auf $O = 16$, das Atomgewicht zu 143,6, bezogen auf $O = 15{,}88$, das Atomgewicht zu 142,52, wobei schon die Gegenwart geringer Praseodymmengen in Rücksicht gezogen war. Diese Resultate sind entgegengesetzt den von Auer v. Welsbach gefundenen, welcher für Praseodym 143,6 und für Neodym 140,8 ermittelt hatte. *Dz.*

H. C. Jones und H. M. Reese. Die Leitfähigkeit wässeriger Lösungen von Praseodym- und Neodymsulfat[1]). — Die von Jones für die Atomgewichtsbestimmung des Praseodyms und Neodyms benutzten Salze (siehe vorstehendes Referat) wurden für die Leitfähigkeitsbestimmung benutzt. Es wurden Lösungen von 38,685 g Praseodymsulfat bezw. 22,7190 Neodymsulfat im Liter verwendet. Die molekulare Leitfähigkeit, bezogen auf das Molekulargewicht 569,1 des Praseodymsulfats und 574,4 des Neodymsulfats, stieg von 98,33 auf 482,61 bei Verdünnungen von 14,71 bis 5884,0 beim Praseodym- und von 115,03 auf 462,5 bei Verdünnungen von 25,33 bis 5065,2 beim Neodymsalz. *Dz.*

Bohuslav Brauner. Ueber Praseodym und Neodym[2]). — Die Analyse des Oxalats und des hergestellten Sulfats des Praseodyms ergab für das Atomgewicht Zahlen, die zwischen 140,84 und 141,19 schwankten und im Mittel 140,95 betrugen. Das Oxyd Pr_2O_3 ist von schöner, blaugrüner Farbe. Die folgenden Salze des Trioxyds wurden dargestellt und untersucht: $Pr_2(SO_4)_3$, $Pr_2(SO_4)_3 + 6\,H_2O$, $Pr_2(SO_4)_3 + 8\,H_2O$, $Pr(NO_3)_3 + 2\,NH_4NO_3 + 4\,H_2O$, $Pr(C_2H_3O_2)_3 + H_2O$, $Pr_2(C_2O_4)_3 + 10\,H_2O$. Das Salz $Pr_2(SO_4)_3 + 8\,H_2O$ ist isomorph mit $Y_2(SO_4)_3 + 8\,H_2O$ und anderen Sulfaten dieses Typus. Diese Thatsache, sowie die geringe Löslichkeit des Oxalats in Ammoniumoxalat spricht dafür, dafs die Formel des niederen Oxyds Pr_2O_3 ist. Das Tetroxyd, Pr_2O_4, ist in feiner Vertheilung dunkelbraun und wird erhalten durch Erhitzen des Nitrats auf eine Temperatur von 440°. Von basischem Salz wurde bisher nur ein basisches Sulfat von der Formel

---

[1]) Amer. Chem. J. 20, 606—607. — [2]) Chem. News 77, 161.

$2Pr_2O_4 . SO_3 + 2^1/_2 H_2O$ und ein basisches Acetat erhalten. Pr_2O_4 ist eine neue Art von Oxyd, da es nach seinen Reactionen sowohl zu den ozonartigen Oxyden (wie PbO_2) als auch zu den Oxyden vom Typus BaO_2 gehört. — Das Atomgewicht des Neodyms wurde nach der ersten Reinigung des vorliegenden, schon ziemlich reinen Materials zu 143,4, nach nochmaliger Reinigung zu 143,63 ermittelt. Das niedere Oxyd hat die Formel Nd_2O_3 und ist von schön nelkenrother Farbe, während das höhere Oxyd etwas mehr Sauerstoff enthält und gemäfs der Formel Nd_2O_5 zusammengesetzt ist. Nd giebt also zwei Reihen von Salzen. Nach einer durch Vergleich der Intensität des Bandenspectrums vorgenommenen Analyse enthielt das Neodym 2,9 Proc. Praseodym, während das ursprüngliche Didym in 100 Thln. Oxyd 78,8 Proc. Nd_2O_3 und 21,2 Proc. Pr_2O_3 enthielt. Mit Rücksicht auf die Stellung dieser Elemente im periodischen System schliefst der Verfasser, dafs dieselben die Fähigkeit haben dürften, höher oxydirt zu werden, als den Oxyden Pr_2O_4 und Nd_2O_5 entspricht. Wahrscheinlich werden die reinen, höheren Oxyde den Formeln Pr_2O_5 und Nd_2O_6 entsprechen. *Dz.*

Eug. Demarçay. Ueber das Spectrum und die Natur des Neodyms[1]). — Nach verschiedenen Angaben soll das Spectrum des Neodyms und Praseodyms auf die Existenz mehrerer einfacher Bestandtheile in diesen Elementen hinweisen. Verfasser stellte ein sorgfältig gereinigtes Neodymsalz her, das sich frei von Praseodym und Samarium erwies. Aus dem so hergestellten Producte wurden 20 Fractionen des Nitrats hergestellt, die vollständig gleiche Spectren ergaben, woraus der Schlufs gezogen wird, dafs das Neodym thatsächlich *ein* Element, also kein Gemenge von Elementen ist. Das durch andauerndes Erhitzen bei Luftzutritt des Oxalats erhaltene Neodymoxyd ist nicht, wie verschiedene Autoren angeben, grau, grün oder rosa, sondern von rein blauer Farbe. Schon geringe Spuren von Praseodym, Samarium oder Terbium ändern die Farbe merklich. Die Farbe des Neodymsalzes ist je nach der Concentration blau bis rothviolett. Das Neodymchlorid (10 Oxyd : 100 conc. HCl) ergab bei der Untersuchung die folgenden Banden: 732,4, 691,0, 680,4 stark, 673,1 schwach, 637,3, 629,2 sehr schwach, 623,4, 578,3 umgeben von sehr starken Banden, ebenso 522; ferner 532 genügend stark, 510,9 sehr stark, 476,8 und 469,1 stark, 462,4 zerstreut, genügend stark, 435,1 schwach, 429,4 sehr schwach, 428,1 stark, 420 sehr

[1]) Compt. rend. 126, 1039—1041.

schwach. Das Spectrum ändert sich sehr in bestimmten Banden, je nach der Natur der Säure, an welche das Neodym gebunden ist. Das Spectrum weicht von dem von Auer v. Welsbach erhaltenen etwas ab. *Dz.*

O. Boudouard. Ueber das Neodym[1]. — Um die Yttererden von den Erden der Cergruppe zu trennen, empfiehlt sich die Anwendung von Kaliumsulfat, mit welchem die Erden der Cergruppe ein in einer gesättigten Alkalisulfatlösung unlösliches Doppelsalz bilden, während das Doppelsulfat mit den Yttererden löslich ist. Auf diese Weise gelang es, eine sehr geringe Menge Oxyd zu erhalten; die Analyse desselben ergab ein Atomgewicht 142,7, die dargestellten löslichen Salze zeigten das Absorptionsspectrum des Neodyms. Das Oxyd ist von grüner Farbe, das Oxalat und Sulfat schwach röthlich gefärbt. Das krystallisirte Sulfat ist rosa gefärbt und schwerer löslich in Wasser, als das wasserfreie Salz; die Löslichkeit ist in der Kälte bedeutender als in der Wärme. Die auftretenden Absorptionsbanden waren die folgenden: 591,5 bis 584 schwach, 580 bis 572 sehr intensiv, 523 bis 519 intensiv, 512 bis 508 schwach, 480 und 470 sehr schwach. Eine vergleichsweise verwendete Neodymlösung ergab gute Uebereinstimmung. Die sehr schwachen Strahlen 480 und 470 dürften von Spuren von Praseodym herrühren. Das Doppelsulfat von Neodym und Kalium ist in Wasser leichter löslich, als das entsprechende Doppelsalz des Praseodyms. Es wird vielleicht möglich sein, hierauf eine Trennung der beiden Elemente zu gründen. *Dz.*

Carl von Schele. Ueber Praseodidym und dessen wichtigste Verbindungen[2]. — Nach der Besprechung früherer Arbeiten über die Natur des Praseodyms (der vom Verfasser ausschliefslich angewendete Name Praseodidym für dieses Element ist in der Literatur wenig gebräuchlich und wird daher auch hier das einfachere Praseodym gewählt. D. Ref.) wird die Reinherstellung desselben aus dem Monazit beschrieben. Versuche, durch Fractionirung, bestehend in Kochen des Superoxyds mit einer Lösung von Ammonnitrat, das Praseodym zu zerlegen, ergaben ein negatives Resultat, wodurch die einheitliche Natur des Praseodyms erwiesen ist. Seinem chemischen Verhalten nach scheint es am nächsten sich an das Lanthan und an das dreiatomige Cer anzuschliefsen. Das Atomgewicht des Praseodyms wurde im Mittel zu 140,40 bestimmt. Das Praseodym giebt zwei Oxyde. Das Praseodym-

[1]) Compt. rend. 126, 900—901; Bull. soc. chim. [3] 19, 382—384. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 17, 310—326; 18, 352—364.

superoxyd, PrO_2, wird als schwarzes Pulver beim Glühen von fein vertheilten Praseodymsalzen, in der Luft oder in Sauerstoffgas erhalten. Bei starkem Erhitzen giebt das Superoxyd Sauerstoff ab und geht in das grüne Oxyd über; mit Salzsäure giebt es Chlor, mit anderen Säuren Sauerstoff. Schon bei beginnender Rothgluth geht der Sauerstoff weg. Bei der Bestimmung des Superoxyd-Sauerstoffs ergab sich, dafs ein Theil des Sauerstoffs weggeht, ohne die entsprechende Menge Ferrosulfat zu oxydiren; ebenso wurde auch eine salzsaure Lösung von Zinnchlorür nicht vollständig oxydirt. Durch Reduction des Superoxyds im Wasserstoffstrome und Wägung des gebildeten Wassers wurden Werthe entsprechend der Formel PrO_2 gefunden, während frühere Untersuchungen niedrigere Oxydationsstufen ergaben. Ist das Superoxyd einmal zu PrO_2 reducirt worden, so wird dasselbe nicht wieder vollständig zu PrO_2 oxydirt. Das Praseodym, Pr_2O_3, besitzt eine grüne, etwas gelbstichige Farbe, ist in den Eigenschaften dem Lanthanoxyd ähnlich, geht beim Erhitzen an der Luft oder beim Schmelzen mit Kaliumchlorat in Superoxyd über. — Folgende Salze des Praseodyms wurden dargestellt und näher untersucht: $PrCl_3 + 7 H_2O$, $PrBr_3 + 6 H_2O$(?), $PrCl_3 + PtCl_4 + 12 H_2O$, $PrBr_3 + PtBr_4 + 10 H_2O$, $PrCl_3 + AuCl_3 + 10 H_2O$, $2 Pr(CN)_3 + 3 Pt(CN)_2 + 18 H_2O$, $Pr(NO_3)_3 + 6 H_2O$, $Pr(NO_3)_3 + 2 NaNO_3 + H_2O$, $Pr(NO_3)_3 + 2 NH_4NO_3 + 4 H_2O$, $Pr_2(SO_4)_3 + 15^1/_2 H_2O$, $Pr_2(SO_4)_3 + 8 H_2O$, $Pr_2(SO_4)_3 + 5 H_2O$, $Pr_2(SO_4)_3 + 3 K_2SO_4 + H_2O$, $Pr_2(SeO_4)_3 + H_2O$, $Pr_2(SeO_4)_3 + 5 H_2O$, $Pr_2(SeO_4)_3$, $Pr_2(SeO_4)_3 + 3 K_2SeO_4 + 4 H_2O$, $Pr_2(S_2O_6) + 12 H_2O$, $Pr_2(SeO_3)_3 + H_2SeO_3 + 3 H_2O$, $Pr_2(CO_3)_3 + 8 H_2O$, $Pr_2(C_2O_4)_3 + 10 H_2O$, $Pr(C_2H_3O_2)_3 + 2 H_2O$, $Pr(C_3H_5O_2)_3 + 3 H_2O$, $Pr(C_3H_5O_2)_3 + H_2O$. *Dz.*

P. Schützenberger und O. Boudouard. Ueber die in den Monazitsanden enthaltenen Yttererden[1]). — Verfasser haben die früheren Arbeiten über diesen Gegenstand[2]) fortgesetzt und berichten jetzt ausführlich über die Resultate derselben. Als Yttererden werden jene bezeichnet, deren Doppelsulfate mit Kalium in einer gesättigten Lösung von Alkalisulfat löslich sind, welche aber durch Oxalsäure und nicht im Ueberschusse verwendetem Ammonoxalat gefällt werden. Da die verwendeten Monazitsande nur geringe Mengen enthielten, mufsten mehrere Kilogramm des Minerals in Arbeit genommen werden, um eine für die Untersuchung genügende Quantität an Yttererden zu erhalten. Die

[1]) Bull. soc. chim. [3] 19, 227—236. — [2]) JB. f. 1896, S. 539; f. 1897, S. 1039.

Darstellung erfolgte in der Weise, dafs die Mutterlaugen der Doppelsulfate mit Kalilauge in der Wärme gefällt, die Oxyde mit heifsem Wasser gewaschen, hierauf in Salpetersäure gelöst und mittelst Ammoniak wieder gefällt wurde. Nach dem Auswaschen mit Wasser wurden die Oxyde abermals in Salpetersäure gelöst und durch Ammoniak gefällt und dieses Verfahren so lange wiederholt, bis jede Spur Alkali entfernt war. War dies erreicht, so wurden die Oxyde nach der Lösung in Salpetersäure durch Oxalsäure gefällt, die ausgewaschenen Oxalate getrocknet und calcinirt. Die erhaltenen Oxyde waren von gelblicher Farbe und lösten sich leicht in Mineralsäuren. Nach Lösung der Oxyde der Yttererden in Salpetersäure, Umwandlung der Nitrate in die Sulfate wurden letztere in kaltem Wasser gelöst. Aus der erhaltenen Lösung schieden sich beim Erhitzen auf dem Wasserbade Krystalle ab, die nach einiger Zeit von der Mutterlauge getrennt wurden; letztere wurden abermals erhitzt, die sich ausscheidenden Krystalle wieder entfernt und so eine Reihe von fractionirten Krystallisationen durchgeführt. In den einzelnen Fractionen wurde nun das Krystallwasser und durch Ueberführung der Sulfate in die Oxyde das Atomgewicht bestimmt. Die Fractionen mit annähernd gleichem Atomgewichte (des entsprechenden Metalls) wurden dann vereinigt und nochmals fractionirt. Aus der Fraction mit dem mittleren Atomgewichte 105 wurde auf diese Weise eine Reihe von Fractionen vom Atomgewichte 93,9 bis 111,3 erhalten. Die erhaltenen Fractionen vom Atomgewichte 102,8 bis 104,5, sowie von 99,7 bis 102,8 wurden ebenfalls einer weiteren fractionirten Krystallisation unterworfen. Aus den erhaltenen Resultaten konnte auf die Existenz einer Erde mit dem mittleren Atomgewichte 102 geschlossen werden. Den entsprechenden Sulfaten würde die Formel $(SO_4)_3M_2, 8H_2O$ zuzuschreiben sein. Dieser Zusammensetzung würden 22,6 Proc. Krystallwasser entsprechen, während ca. 22 Proc. gefunden wurden. Wurden nun die Fractionen mit dem beiläufigen Atomgewichte 102 vereinigt und einer weiteren Fractionirung unterworfen, so konnten doch noch geringe Verschiedenheiten in den Atomgewichten für die erhaltenen Fractionen constatirt werden. *Dz.*

P. Schützenberger und O. Boudouard. Ueber die in den Monazitsanden enthaltenen Yttererden [1]). — In Fortsetzung der früheren Versuche (siehe vorstehendes Referat) wurde nun behufs Trennung der Yttererden von der Methode des fractionirten Schmelzens Gebrauch gemacht. Die auf die früher angegebene

[1]) Bull. soc. chim. [3] 19, 236—244.

Art erhaltenen reinen Yttererden wurden in die Nitrate umgewandelt und diese auf eine Temperatur von 315 bis 325° erhitzt. Das Erhitzen wurde in einem cylindrischen Platingefäfse vorgenommen, welches in ein Bad, aus gleichen Theilen Kalium- und Natriumnitrat bestehend, gebracht wurde. Das geschmolzene Nitrat der Yttererden giebt anfangs nitrose Dämpfe ab und verwandelt sich dann bei 315° in eine feste, krystallinische Masse. Die erhaltene Schmelze wurde nach dem Erkalten mit siedendem Wasser behandelt. Es blieb ein Rückstand von unlöslichem Subnitrat; die löslichen, neutralen Nitrate wurden zur Trockne eingedampft und durch Wiederholung der früheren Operation wieder unlösliches Subnitrat und lösliches, neutrales Nitrat erhalten. Die einzelnen Fractionen der Subnitrate wurden mit warmem Wasser gewaschen, in die Sulfate übergeführt und für jede Fraction das entsprechende Atomgewicht ermittelt. Die Zersetzung der Nitrate der Yttererden kann durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden:

$$2[(NO_3)_6M_2] = (NO_3)_6M_2 . M_2O_3 + 2N_2O_5,$$
$$(NO_3)_6M_2 . M_2O_3 = (NO_3)_6N_2 + M_2O_3\,aq.$$

Die beiden Vorgänge in eine Gleichung gebracht geben:

$$2[(NO_3)_6M_2] = (NO_3)_6M_2 + 3N_2O_5 + M_2O_3\,aq.$$

Die erhaltenen Fractionen schwankten zwischen den denselben entsprechenden Atomgewichten 93 und 162,5. Das Yttrium mit dem Atomgewichte 89,5 findet sich in den Monazitsanden nur in äufserst geringen Mengen und konnte niemals isolirt werden; nur 4 bis 5 g Oxydgemisch vom Atomgewichte 93 bis 94 konnten erhalten werden. Trotz der grofsen Verschiedenheit in den Atomgewichten geben die einzelnen Fractionen bei der spectroskopischen Untersuchung ein ähnliches und dem ursprünglichen Gemische vergleichbares Spectrum. Besonders wurden zwei charakteristische Streifen beobachtet, $\lambda = 618$ bis 614 und $\lambda = 602$ bis 595,5. Daneben wurden Strahlen beobachtet, die weniger auffallend waren, von denen die bemerkenswerthesten $\lambda = 499$ bis 497,5 und $\lambda = 481{,}5$ bis 480 waren. Die beobachteten Spectra scheinen mit jenen des Yttriums übereinzustimmen, was zu dem Schlusse führen würde, dafs die untersuchten Erden fast reines Yttrium enthalten, welches nur durch geringe Mengen fremder Erden verunreinigt ist. Die Untersuchung wird fortgesetzt. *Dz.*

O. Boudouard. Ueber die in den Monazitsanden enthaltenen Yttererden [1]). — Schützenberger und Boudouard [2]) hatten als

---

[1]) Compt. rend. 126, 1648—1651; Bull. soc. chim. [3] 19, 603—608. — [2]) JB. f. 1896, S. 539.

wahrscheinlich die Existenz einer durch Oxalsäure fällbaren Erde mit dem Atomgewichte von ca. 102 hingestellt, welche mit den Alkalisulfaten keine unlösliche Doppelverbindung giebt. Verfasser stellte weitere Fractionirungsversuche an behufs weiterer Reinigung dieser Erde. Durch die Ueberführung in Sulfate, Nitrate, Acetylacetonate, Aethylsulfate gelang es, eine untere Grenze des Atomgewichtes der Spaltungsproducte von ca. 96 zu erzielen. Ob eine neue Erde vorliegt, sollen weitere Versuche zeigen. *Dz.*

G. Urbain. Ueber eine neue Methode der Fractionirung der Yttererden [1]). — Durch doppelte Umsetzung der Yttriumsulfate und des Baryumäthylsulfats erhält man die Ytteräthylsulfate, welche aus Wasser oder Alkohol fractionirt krystallisirt in schönen, hexagonalen Krystallen erhalten werden. Die einzelnen Fractionen wurden spectroskopisch untersucht. Mit der ersten Fraction scheidet sich das Didym aus. Diese Krystalle wurden in Wasser gelöst, durch Oxalsäure gefällt, die durch Calcination erhaltenen Oxyde in Salpetersäure gelöst. Die Nitrate wurden dann mit einer gesättigten Lösung von Kaliumsulfat behandelt. Von der Fraction mit dem niedrigsten Atomgewichte (97) wurden gröſsere Quantitäten hergestellt und näher untersucht. Die Aethylsulfate der Yttererden wurden in der folgenden Reihenfolge erhalten: Yttrium, Terbium, Holmium-Dysprosium, Erbium-Ytterbium. *Dz.*

G. Urbain. Ueber die aus Monazitsanden herrührenden Yttererden [2]). — In einer früheren Arbeit wurde angegeben, daſs beim Fractioniren der Yttererden eine untere Grenze mit dem Atomgewicht ca. 97 erhalten wird. Bei Fortsetzung dieser Versuche gelang es nun, aus dieser Fraction noch geringe Mengen von Terbinerden abzuscheiden und auf diese Weise aus dem Rückstande Yttrium mit dem Atomgewichte 89 und die Terbinerden mit dem Atomgewichte 151,4 zu isoliren. Bei Abwesenheit der Terbinerden konnte aus den Endfractionen der Aethylsulfate, welche noch Yttrium, Erbium und Ytterbium enthalten, leicht Yttrium mit dem Atomgewichte ca. 89 ausgefällt werden. Nach wiederholter Krystallisation der ersten Fractionirung der Aethylsulfate (Atomgewicht ca. 97) zeigten die in Oxyde verwandelten Fractionen Färbungen, welche von dunkelorange bis schwachrosa, weiſs sich änderten. Aus den letzteren Fractionen wurde durch Krystallisation der Oxalate aus salpetersaurer Lösung eine Spur Erbinerde entfernt. Aus den letzten Mutterlaugen dieser

[1]) Bull. soc. chim. [3] **19**, 376—381; Compt. rend. **126**, 835—836. — [2]) Compt. rend. **127**, 107—108.

Fractionirung konnte ein Yttrium mit dem Atomgewichte 89 dargestellt werden. Die gefärbten Oxyde, welche die Terbinerden enthalten, konnten durch ihre schwer löslichen Formiate charakterisirt werden. Die aus den Monazitsanden erhaltene Yttererde enthält im Wesentlichen Yttrium mit dem Atomgewichte 89. Ein Element mit dem Atomgewichte 97 oder 100 kommt darin nicht vor. *Dz.*

Zinn.

Wm. P. Headden. Einige Producte vom Herde eines alten Ofens, welche beim Abbruch der Trethellan-Zinnwerke in Truro, Cornwall, gefunden wurden [1]). — Der abgerissene Ofen war 60 bis 100 Jahre zum Ausschmelzen von arsenopyrithaltigen Zinnerzen verwendet worden. Die folgenden Producte wurden analysirt: *Stannosulfid*, Sn S, schwarze, glänzende, monokline Krystalle, zum Theil mit Zinnkügelchen bekleidet. — *Eisenarsenid*, Fe As, dunkelstahlgraue, orthorhombische Krystalle. — *Verbindung Fe As + Sn S*, schwarze, glänzende Platten, monoklin. — *Zinnarsenid*, Sn_6As, zinnweiſse, stark glänzende Krystalle, löslich in Salzsäure unter Entwickelung von Arsenwasserstoff. — *Stannioxyd*, unregelmäſsige Maſse. Der Verfasser macht einige Angaben über die wahrscheinliche Entstehung der untersuchten Producte. *Kpl.*

Sherard Cowper-Coles. Einiges über elektrolytische Reinigung von Zinn und dessen Gewinnung aus Erzen [2]). — Verfasser bespricht das Verfahren von Claus zur Raffination von Zinn und die Vorschläge von Burghardt, Vortmann und Spitzer, Classen, Roseleur und Maitresse zur elektrolytischen Zinngewinnung direct aus Erzen. *Op.*

H. W. von der Linde. Verfahren zum Einbinden von fein vertheiltem Zinnoxyd. [D. R.-P. Nr. 94741 [3]).] — Um fein vertheiltes Zinnoxyd für den Ofen verhüttbar zu machen, wird dasselbe mit Zinnschlacken, Aetzalkalien und Kalk unter Zusatz von Wasser zu einer plastischen Masse angerührt und zu Briketts gepreſst. *Op.*

E. Bohne. Verarbeitung von Schlacken der Zinnerzschmelzen. [D. R.-P. Nr. 96198 [4]).] — Die zinnhaltige Schlacke (mit etwa 40 Proc. Zinn) wird granulirt und mit heiſser Schwefelsäure behandelt, wodurch ein Theil des Zinns gelöst wird. Der in dem

---

[1]) Sill. Amer. J. [4] 5, 93—96. — [2]) Elektrochem. Zeitschr. 8, 168—169; Ref. Chem. Centr. 69, II, 1222—1223. — [3]) Patentbl. 19, 10. — [4]) Daselbst, S. 233.

Rückstand verbleibende Rest des Zinns (etwa 0,5 bis 0,8 Proc.) gelangt bei der Herstellung des Herdes für Zinnerzschmelzofen zur Verwendung. *Op.*

F. H. van Leent. Einwirkung von Salpetersäure auf Zinn in Gegenwart von Metallen der Eisengruppe[1]). — Bei der Einwirkung von Salpetersäure (spec. Gew. 1,2) auf Zinn in Gegenwart von Eisen wird nicht unlösliche Metazinnsäure gebildet, sondern das Metall löst sich und auch der beim Eindampfen der Lösung verbleibende Rückstand ist wieder in Wasser löslich. In der Lösung ist eine „lösliche Modification der Metazinnsäure" enthalten, wie an den Reactionen zu erkennen ist. Salpetersäure fällt aus diesen Lösungen eine gelbliche, eisenhaltige Zinnsäure aus, in der auch Salpetersäure vorhanden ist. Die Fällung stellt keine feste Verbindung dar. Beim Aufbewahren im Exsiccator nimmt ihr Salpetersäuregehalt und ihre Löslichkeit stetig ab. — *Chrom-* und *Aluminiumnitrat* wirken wie Eisennitrat, indem sie die Zinnsäure in Lösung zu bringen vermögen. Die Nitrate von Nickel, Kobalt und Mangan verhalten sich dem Eisen nicht analog. *Kpl.*

J. Ducommun. Eine neue Reaction der Arsen-Zinngruppe[2]). — Wird Schwefelammon mit einer geringen Menge Formalin (40proc. Formalin) versetzt, so verschwindet die gelbe Färbung der Lösung und es entsteht nach kurzer Zeit ein reichlicher, weifser Niederschlag, der auf Zusatz von wenig concentrirter Schwefelsäure wieder verschwindet. Verdünnt man vor dem Zusatz des Formalins die Schwefelammonlösung so weit, dafs die Fällung nur noch schwach gelb erscheint, so bleibt die Flüssigkeit sowohl beim Zusatz von Schwefelsäure wie von Formalin wasserklar. Enthält das Schwefelammon Arsensulfür (bis 2 mg empfindlich), so fällt nach Entfärbung mit Formalin auf Zusatz von Schwefelsäure ein voluminöser, weifser Niederschlag. Bei Anwesenheit von Antimonsulfür erhält man einen hell orangerothen, von Zinnsulfür oder Zinnsulfid einen weifsen Niederschlag. Gold- oder platinhaltige Lösungen liefern gelblich weifse resp. braunrothe Niederschläge. In den Niederschlägen ist nach dem Verfasser das Metall in organischer Verbindung enthalten. Hauptbedingung für das Gelingen der Reaction ist in stark verdünnten und in kalten Lösungen zu operiren. Verfasser schlägt vor, dieses Reagens in der qualitativen Analyse an Stelle des Schwefelwasser-

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 17, 86—93. — [2]) Schweiz. Wochenschr. Pharm. 36, 433—434.

stoffs zu benutzen und giebt eine Anleitung, wie sich der Gang der Analyse dann gestalten würde. *Op.*

Robt. Job. Die Bestimmung von Zinn in Zinnblech und Löthzinn [1]). — Um Zinn jodometrisch genau titriren zu können, ist jede Oxydation auszuschliefsen. Zu dem Zwecke wird in einen mit 100 ccm Salzsäure (spec. Gew. 1,20) beschickten, mit Bunsenventil verschlossenen Mefskolben ein Stück Marmor geworfen und nach dem Austreiben der Luft die abgewogene Zinnprobe; zum Schlufs wird nochmals Marmor hinzugefügt. Nach völliger Lösung des Zinns kühlt man die heifse Flüssigkeit schnell ab, füllt zur Marke auf und titrirt aliquote Theile der Lösung mit Jod. *Kpl.*

J. Pattinson u. H. S. Pattinson. Ueber die Bestimmung des Zinns [2]). — Das beschriebene Verfahren betrifft hauptsächlich die Bestimmung von Zinn in Gegenwart gröfserer Antimonmengen und ist basirt auf die Thatsache, dafs *Antimonsulfat* in concentrirter Schwefelsäure (1,83) fast unlöslich ist, während sich Zinnsulfat löst. — Die zu untersuchende SnSb-Legirung wird in heifser Schwefelsäure gelöst und das beim Erkalten fast quantitativ abgeschiedene Antimonsulfat durch Asbest abfiltrirt. Im Filtrat fällt man mit Schwefelammon die Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe aus und löst gleichzeitig As, Sb, Sn. Die Sulfide der letzteren bringt man mit bromhaltiger Salzsäure in Lösung und trennt das Zinn nach Zusatz von Oxalsäure ab, indem man As und Sb durch Schwefelwasserstoff ausfällt. *Kpl.*

E. D. Campbell und E. C. Champion. Elektrolytische Bestimmung von Zinn in Erzen [3]). — Zur Zinnbestimmung wird das fein gepulverte Erz eine Stunde lang mit seinem dreifachen Gewicht Natriumcarbonat und ebensoviel Schwefel bei heller Rothgluth geschmolzen; die Schmelze wird mit Wasser ausgelaugt und das gelöste Natriumsulfostannat abfiltrirt. Aus der schwach mit Salzsäure angesäuerten Lösung kocht man den Schwefelwasserstoff fort, sodann setzt man noch concentrirte Salzsäure und Natriumsuperoxyd hinzu, wodurch man eine Stannichloridlösung erhält. Diese macht man schwach ammoniakalisch und versetzt sie mit hiereichend Ammoniumbioxalat. Sodann elektrolysirt man bei 4 Volt Spannung und einer Stromdichte von 0,10 Amp. pro 100 qcm eine Nacht hindurch, wobei sich das Zinn in kohärenter Form gut abscheidet. Den älteren ähnlichen Methoden gegenüber besteht der Vortheil darin, dafs man aus der Stannatlösung

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 17, 325—326. — [2]) Daselbst, S. 214—215. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. 20, 687—690.

des Zinn *nicht* erst ausfällt und *abfiltrirt*, um es sodann mit Oxalat zu behandeln. *Kpl.*

A. Fraenkel u. J. Fasal. Bestimmung des Zinns in Zinnsalzen[1]. — In die Lösung, in der das Zinn bestimmt werden soll, wird etwas Salzsäure und 0,5 bis 1 g Aluminiumdraht hineingebracht. Sodann erwärmt man, bis alles Zinn ausgefällt ist, bringt 10 ccm Salzsäure hinzu, so daſs wieder Aluminium und Zinn in Lösung gehen, neutralisirt mit Natriumcarbonat, setzt Seignettesalz hinzu und titrirt mit Jod. Die Resultate sind für technische Zwecke hinreichend genau. *Kpl.*

Alfred Werner. Beitrag zur Constitution anorganischer Verbindungen. XIV. Mittheilung. P. Pfeiffer: Ueber Molekülverbindungen der Zinntetrahalogenide und der Zinnalkyle[2]. — Aus der Discussion der verschiedenen Additionsverbindungen der Borhaloide ergiebt sich, daſs diese an und für sich gesättigten Stoffe noch zur Aufnahme weiterer Atomkomplexe befähigt sind. Um zu prüfen, ob auch andere gesättigte Verbindungen zu derartigen Additionen über ihre Valenzzahl geneigt sind, wurden Zinnalkyle und Zinnhaloide näher untersucht. Bei den Zinnverbindungen ist die Anlagerungsfähigkeit um so geringer, je mehr man sich den reinen Alkylverbindungen nähert. Die Zahl der angelagerten Atome ist jedoch unabhängig von der Anzahl der vorhandenen Halogenatome, so daſs diese nicht die Bindung der hinzutretenden Complexe bewirken können. In den meisten Fällen werden 2 Mol. addirt. I. *Zinndiäthylsalze und ihre Additionsverbindungen. Zinndiäthyljodid* — nach Cahours dargestellt — wird zur Reinigung in Methylalkohol gelöst und mit Wasser wieder gefällt. Schmelzp. 44°; besitzt in Aether normales Molekulargewicht. Durch Ammoniak erhält man daraus das Oxyd, welches mit Säuren die später beschriebenen Salze liefert. *Zinndiäthylchlorid*, $Sn(C_2H_5)Cl_2$. Schmelzp. 84°, dimorph. *Zinndiäthylbromid*, krystallisirt gut aus Ligroin. Schmelzp. 63°. *Zinndiäthylsulfat* ist in Wasser stark dissociirt, schmilzt nicht. *Zinndiäthylphosphat*, $Sn(C_2H_5)_2PO_4H$, weiſse Nadeln aus Wasser. Alle Zinndiäthylsalze geben mit Ammoncarbonat einen weiſsen Niederschlag von Carbonat, ebenfalls einen Niederschlag mit Ammonsulfid, der im Ueberschuſs des letzteren löslich ist. Die theoretisch möglichen stereoisomeren Salze des Zinndiäthyls konnten nicht erhalten werden. Additionsproducte der Zinndiäthylsalze entstehen nur mit Ammoniak und den Aminen unter Ausschluſs

[1]) Chem. News 78, 100—101. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 17, 82—110.

von Wasser. *Dichlorodiäthyldipyridinzinn*, $Sn(C_2H_5)_2Cl_2.(NC_5H_5)_2$, durchsichtige Prismen aus Pyridin, Schmelzp. 130°, löslich in absolutem Alkohol und Ligroin. — *Dibromodiäthyldipyridinzinn*, $Sn(C_2H_5)_2Br_2(NC_5H_5)_2$, Prismen aus Pyridin, schmilzt unter Zersetzung bei 140°. *Dijododiäthyldipyridinzinn*, $Sn(C_2H_5)_2J_2(NC_5H_5)_2$, Prismen aus Pyridin, Schmelzp. 117°, wenig beständig. Mit Anilin erhält man aus den Zinndiäthylsalzen keine Additionsverbindungen. — *Dichlorodiäthyldiaminzinn*, $SnCl_2(C_2H_5)_2(NH_3)_2$, in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich. *Dijododiäthyldiaminzinn*, $SnJ_2(C_2H_5)_2(NH_3)_2$, löslich in Aminen. — II. *Versuche mit Zinntriäthyljodid*, *Zinntetraäthyl*, *Zinntetraphenyl* und *Bleitetraphenyl zur Darstellung von Additionsproducten.* Die beiden zuerst genannten Stoffe wurden nach Ladenburg aus Zinnnatrium und Jodalkyl dargestellt. Die Existenz der Verbindung, $Sn(C_2H_5)_3J.2C_6H_5.NH_2$, (Cahours) wurde bestätigt; eine analoge Pyridinverbindung konnte nicht erhalten werden. *Zinntetraäthyl* lieferte überhaupt keine Additionsverbindungen. *Zinntetraphenyl* (aus Brombenzol und Zinnnatrium) krystallisirt aus *Dipropylamin* und *Piperidin* unverändert aus. Auch *Bleitetraphenyl* lieferte keine Additionsverbindungen. — III. Additionsverbindungen des *Zinntetrachlorides* und des *Zinntetrabromides* entstehen direct aus den Componenten. *Tetrachlorobisdimethylsulfidzinn*, $SnCl_4.[S(CH_3)_2]_2$, weifse, krystallinische Masse aus Methylsulfid. *Tetrachlorobisdiäthylsulfidzinn*, $SnCl_4.[S(C_2H_5)_2]_2$, weifse Prismen aus Aethylsulfid, schmilzt bei 101 bis 102° unter Zersetzung. *Tetrachlorobisdiisoamylsulfidzinn*, $SnCl_4.[S(C_5H_{11})_2]_2$, krystallinische, leicht zerfliefsliche Masse vom Schmelzp. 64°. *Tetrabromobisdimethylsulfidzinn*, $SnBr_4.[S(CH_3)_2]_2$, intensiv gelb, Schmelzp. 85°, leicht zersetzlich. *Tetrabromobisdiäthylsulfidzinn*, $SnBr_4.[S(C_2H_5)_2]_2$, durchsichtige, schwefelgelbe Prismen aus Aethylsulfid, leicht löslich in Alkohol und Aether, Schmelzp. 84°. *Tetrabromobisdiisoamylsulfidzinn*, $SnBr_4.[S(C_5H_{11})_2]_2$, schwefelgelbe Krystalle aus Amylsulfid, Schmelzp. 45 bis 46°. — *Tetrachlorodipyridinzinn*, $SnCl_4(NC_5H_5)_2$, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich. *Tetrabromodipyridinzinn*, $SnBr_4(NC_5H_5)_2$? — Alkohole addiren sich nicht direct an die Zinnhaloide, sondern nur unter Abspaltung von Halogenwasserstoff. Dargestellt wurden: $SnCl_3(OC_2H_5)(C_2H_5.OH)$, weifses, krystallinisches Pulver; $SnBr_3(OC_2H_5)(C_2H_5.OH)$ und $SnBr_3(OC_5H_{11})(C_5H_{11}.OH)$. Zum Schlufs giebt der Verfasser eine Zusammenstellung aller bisher bekannten Moleküladditionsverbindungen des vierwerthigen Zinns, aus der sich die oben besprochenen Gesetzmäfsigkeiten ergeben. *Kpl.*

C. Lenormand. Ueber ein Chlorojodid des Zinns[1]. — Bei längerer Einwirkung von Jod auf *Stannochlorid* bei 100° im geschlossenen Rohr erhält man eine rothe Flüssigkeit, die das *Stannichlorjodid*, $SnCl_2J_2$, darstellt. Sie ist sehr beweglich, hat bei 15° das spec. Gew. 3,287 und giebt mit wenig Wasser ein Hydrat, das sich in viel Wasser löst. Mit *Aether*, sowie mit *Aethyl-*, *Propyl-*, *Butyl-* und *Amylalkohol* bildet das Chlorojodid Verbindungen unter Wärmeentwickelung. Es löst sich in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Bei der Destillation tritt folgende Zersetzung ein: $2SnCl_2J_2 = SnCl_4 + SnJ_4$, doch ist dieselbe erst nach mehrfacher Destillation vollständig, da ein Theil des Jodides stets mit dem Chlorid überdestillirt. *Kpl.*

Manfred Ragg. Ueber Phosphorantimon und Phosphorzinn[2]. — Entgegen der Angabe von Ramsay und Ivar kann Phosphorantimon durch Behandeln von Phosphor mit Antimonbromid in Schwefelkohlenstofflösung nicht erhalten werden. Auch bei der Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf Brechweinstein oder Antimonchlorid entsteht es nicht. Extrahirt man 5 proc. Phosphorzinn mit Quecksilber, so entsteht ein weiches Amalgam. Aus demselben kann das Quecksilber durch Erhitzen auf 400° im Kohlensäurestrom entfernt werden und es hinterbleiben bleigraue, spröde Blätter von der Zusammensetzung Sn_2P. *Op.*

Metalle.

Alkalimetalle.

Georg Lunge. Handbuch der Sodaindustrie und ihrer Nebenzweige. Zweite vollkommen umgearbeitete Auflage. Dritter Band. Ammoniaksoda. Verschiedene Sodaverfahren. Chlor. Elektrolyse. Nachträge zu den ersten Bänden. (Zugleich neunte Lieferung der neuen Folge des Handbuches der chemischen Technologie von P. A. Bolley und K. Birnbaum, jetzt herausgegeben von C. Engler.) Mit 234 in den Text eingedruckten Holzschnitten. 8°. XVI und 707 S. Braunschweig 1896. Friedr. Vieweg u. Sohn. Preis 26 Mk. — In fast höherem Maſse noch als der früher[3] angekündigte zweite Band des groſsen Werkes

[1]) J. Pharm. Chim. [6] 8, 249—253. — [2]) Oesterr. Chemikerzeit. 1, 94; Ref. Chem. Centr. 69, II, 170—171. — [3]) JB. f. 1894, S. 530.

ist dieser Band unentbehrlich für die Kenntnifs der anorganischen Technologie und für den studirenden wie für den ausübenden und lehrenden technischen oder wissenschaftlichen Chemiker eine nie versagende Quelle zuverlässiger Belehrung. Denn dieser Band behandelt die beiden am meisten in Ausführung befindlichen Methoden der Alkaligewinnung, den Ammoniaksodaprocefs und die Elektrolyse neben der Gewinnung des Chlors, des Chlorkalks, der Chlorate u. s. w. Der Elektrolyse ist der ihrer wachsenden Bedeutung entsprechende gröfsere Raum zugebilligt worden, wenn schon eine neue Auflage diesen Raum voraussichtlich noch weit wird überschreiten müssen. Die theoretischen Grundlagen der Elektrolyse sind klar und einwandsfrei entwickelt, so dafs auch der ältere Stamm der Chemiker, dem noch nicht die heute überall mehr oder weniger vorhandene Möglichkeit des Studiums der Elektrochemie zu Gebote stand, sich in die neuen Arbeitsmethoden hineindenken kann. Wenn auf einen Mangel hingewiesen werden soll, so ist es der, dafs nicht auch die Fabrikation des Aetzkalis und der Pottasche, die doch mit der der Natriumsalze in so nahem Zusammenhange steht, in das Werk aufgenommen worden ist. Hoffentlich geschieht das in einer künftigen Auflage. *Bdl.*

Walter Rathenau u. Carl Suter. Einrichtung zur elektrolytischen Gewinnung von Alkali- und Erdalkalimetallen. [D. R.-P. Nr. 96672 [1]).] — Bei Benutzung gewöhnlicher, tief in den schmelzflüssigen Elektrolyten eintauchender Kathoden bei der Darstellung der Leichtmetalle hat sich der Uebelstand herausgestellt, dafs das an der Kathode zur Ausscheidung gelangende Metall in Gestalt von kleinen Kügelchen in dem Elektrolyten hochsteigt und hierbei von dem in letzterem gelösten Halogen oder Sauerstoff wieder gebunden wird. Diesem Nachtheil wird dadurch abgeholfen, dafs die Kathoden nur die Oberfläche des Elektrolyten berühren, nicht aber auch zugleich in ihn eintauchen. Das an der Kathode zur Abscheidung gelangende Leichtmetall befindet sich auf dem Elektrolyten schwimmend unter der Unterfläche der Kathode. Es wird von Zeit zu Zeit mittelst eines Löffels oder dergl. nach Beiseiteschieben der beweglich aufgehängten Kathode abgeschöpft und in Formen gefüllt. *Op.*

Léon Hulin. Versuche zur technischen Elektrolyse von Chloriden unter Gewinnung von Natrium, Kalium, Aetznatron oder Aetzkali und Chlor auf trockenem oder auf nassem Wege [2]). — Verfasser hat die Elektrolyse der geschmolzenen Chloride von

---

[1]) Patentbl. 19, 350. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1898, S. 159—160.

Kalium und Natrium unter Anwendung von Kathoden aus geschmolzenem Blei ausgeführt. Als Anoden dienten Kohlestäbe. Bei diesen Versuchen stellte sich die Schwierigkeit heraus, dafs das Blei sich nach einiger Zeit mit einer Schicht einer sehr natriumreichen Legirung bedeckte, die sich auch beim Umrühren nicht mit dem übrigen Blei vermischte, sondern hochstieg und an der Oberfläche verbrannte. Diesem Uebelstand konnte dadurch abgeholfen werden, dafs in die Schmelze Kästen — aus Kohle oder schwer schmelzbarem Material — eingehängt wurden, die Blei enthielten und dafs dem Chlornatrium etwas Bleichlorid zugefügt wurde. Der gröfste Theil des Stromes ging durch die Kohlenanoden, wobei sich Chlor entwickelte. Aufserdem war ein genau regulirbarer Theil des positiven Stromes mit dem Blei in den Kästen derart verbunden, dafs sich so viel Bleichlorid wieder bildete, als durch den Strom ausgeschieden wurde. Bei der Elektrolyse des bleichloridhaltigen Chlornatriums scheidet sich eine gleichmäfsige Legirung von Bleinatrium aus, die zu Boden sinkt. Es ist daher nicht nöthig, die Wände des einen Schmelzgefäfses mit einem isolirenden Material zu überziehen. Bei den Versuchen in gröfserem Mafsstabe wurde mit einer Stromdichte von 7500 Amp. pro Quadratmeter bei 7 Volt Badspannung gearbeitet. 12 Proc. des Stromes dienten zur Zersetzung des Bleichlorids. Für jede Pferdekraftstunde wurden 81 g reines Chlor und 54 g Natrium in Form einer Bleilegirung von 23 bis 25 Proc. Natrium erhalten. Legirungen mit 30 Proc. Natrium entzünden sich von selbst an der Luft. Aus der Legirung läfst sich durch Behandeln mit Wasser eine sehr reine Lauge erhalten. Der Bleiverlust bei dem Verfahren beträgt nur etwa $^1/_2$ Proc. Verfasser macht auf verschiedene technische Processe aufmerksam, bei denen sich die Bleinatriumlegirung direct verwenden läfst. — Verfasser bespricht zum Schlufs sein Verfahren der Elektrolyse von Alkalichloriden in wässeriger Lösung. Bei diesem Verfahren dient die Kathode als poröse Gefäfswand, durch die das abgeschiedene Aetznatron nach aufsen diffundirt und durch Wasser entfernt wird, so dafs es sich im Bade nicht anreichern kann. Worin die Verbesserung in der Herstellung der Kathodenfilter zur Erzielung gröfserer Haltbarkeit, Homogenität und Porosität bestehen, wird nicht angegeben. *Op.*

Henry Pierre Marie Brunel. Elektrolysirapparat mit Quecksilberkathode. [D. R.-P. Nr. 96020 [1]).] — Der Apparat besteht aus zwei in einander angeordneten Kufen mit trichterförmig

[1]) Patentbl. 19, 206.

geneigten Böden, deren Zwischenraum von dem als Kathode dienenden Quecksilber ausgefüllt wird, so dafs das an dem porösen Boden der inneren Kufe, welche die Anode enthält, sich bildende Amalgam beständig an diesem nach der Seite emporsteigt, woselbst es entweder einer sofortigen Zerlegung (z. B. durch Wasser) unterliegt oder durch eine Rohrleitung direct abgeleitet werden kann. *Op.*

Otto Arlt. Verfahren zur Elektrolyse von Metallsalzen. [D. R.-P. Nr. 95 791 [1]).] — Das die Elektroden bildende flüssige Material (z. B. Quecksilber oder geschmolzenes Metall) wird ohne Unterlage frei in den Elektrolyten aufsteigen oder durch ihn herabfallen gelassen, wobei seine Bewegungsrichtung durch die Art des Eintritts in den Elektrolyten verändert werden kann. So z. B. läfst man das flüssige Material aus einem mit Siebboden versehenen Behälter in beliebig geformten Strahlen fortwährend in den Apparat einströmen; die Stromleitung taucht dann in das in einem Behälter stets befindliche und fortwährend einströmende Material. Bei der Benutzung von Kochsalz als Elektrolyt und Quecksilber als das flüssige Kathodenmaterial wird das Quecksilber beim Passiren des Apparates Natrium aufnehmen und kann es dann aufserhalb des Apparates an Wasser oder dergl. wieder abgeben, um von Neuem den Apparat zu durchfliefsen. *Op.*

Chemische Fabrik Elektron. Verfahren und Apparat zum Abscheiden des Quecksilbers aus Alkaliamalgam. [D. R.-P. Nr. 99 958 [2]).] — Das Amalgam wird mit Wasserdampf, Luft oder einem anderen Agens, welches im Stande ist, mit dem Alkalimetall Verbindungen einzugehen, zerstäubt und dadurch mit aufserordentlich grofser Oberfläche mit dem zersetzenden Agens in Berührung gebracht. Zur Anwendung des Verfahrens auf elektrolytischem Wege dient ein mit Kühlrohren und Zerstäuber versehener Behälter, der durch Rohre mit dem Boden des mit Quecksilber als Kathode beschickten Zersetzungsbehälters derartig in Verbindung steht, dafs Zwecks eines continuirlichen Betriebes das Amalgam dem Zerstäuber beständig zufliefsen und das abgeschiedene Quecksilber wieder durch eine Pumpe nach dem elektrolytischen Zersetzungsbehälter zurückfliefsen kann. *Op.*

F. Winteler. Studien über die Elektrolyse der Chloralkalien [3]). — I. *Zerlegung in Chlor und Aetzalkali.* Die vom Verfasser beschriebenen Versuche sind speciell unter den für die Praxis in Betracht kommenden Gesichtspunkten ausgeführt. Bei

---

[1]) Patentbl. 19, 141. — [2]) Daselbst, S. 901. — [3]) Zeitschr. Elektrochem. 5, 10—15, 49—51, 217—221.

der Elektrolyse der Chloralkalien kommt allein als Anodenmaterial die Kohle in Betracht. Die Härte der Kohle ist für ihre Güte keineswegs maſsgebend, sondern ihre Dichte, Reinheit und möglichst geringer Wasserstoffgehalt. Zur Prüfung der Kohlen werden sie in Chloratlösung oder concentrirte Schwefelsäure gehängt. Als Diaphragmen eignen sich besonders die Platten aus hartgebrannter Porcellanmasse, wie sie die königliche Porcellanmanufactur in Berlin liefert. Als Versuchsapparat diente der von Wehrlin[1]) beschriebene. Bei den Versuchen hatten die entwickelten Gase meist folgende Zusammensetzung: Chlor = 95,2 Proc., Kohlensäure = 1,2 Proc., Sauerstoff = 3,4 Proc., Kohlenoxyd = 0,05 Proc., nicht absorbirbares Gas = 0,1 Proc. Je länger ein Versuch unter sonst gleichen Bedingungen dauerte, desto mehr sank die Ausbeute. Trotzdem stets neutrale Chlorkaliumlösung angewandt war, zeigte die Anodenlösung während der Elektrolyse saure Reaction. Das Chlor reagirt mit dem Lösungswasser, bildet Salzsäure, die zur Sauerstoffentwickelung und damit zur Bildung von Kohlensäure Veranlassung giebt. Hierdurch wird ein für die Chlorkalkdarstellung minderwerthiges Product erzielt. Wenn man zur Vermeidung dieser Uebelstände den Anodenraum von Anfang stark sauer hält, so entwickelt sich allerdings reines Chlor, aber dafür geht die Ausbeute an Aetzalkali herunter. Wurden zwei Diaphragmen angewandt, so stieg die Ausbeute an Aetzalkali von 70 auf 90 Proc. Mit Erhöhung der Ausbeute muſs aber auch eine Erhöhung der Badspannung in Kauf genommen werden, welche die erlangten Vortheile zum Theil wieder illusorisch macht. Verfasser macht darauf aufmerksam, daſs bei der Elektrolyse einer beliebigen Lösung unter Anwendung eines Diaphragmas das Niveau des Anodenraumes sinkt, während das des Kathodenraumes steigt. Als Verfasser eine Flüssigkeitsschicht, die er durch Zuflieſsenlassen von Normalsalzsäure stets neutral erhielt — zu welchem Zwecke ist nicht mitgetheilt — zwischen Anoden- und Kathodenraum schaltete, so stieg das Niveau dieses Mittelraumes, während die Anodenflüssigkeit abnimmt, die Kathodenflüssigkeit aber constant bleibt. Dies ist vielleicht dadurch zu erklären, daſs das Diaphragma die Rolle einer halbdurchlässigen Wand spielt. — II. *Bildung von Hypochlorit.* Da Hypochlorit sowohl durch nascirenden Sauerstoff wie durch nascirenden Wasserstoff zersetzt wird, ist seine Darstellung in den Zersetzungsräumen selbst unvortheilhaft. Am rationellsten erscheint zur Darstellung hoch-

[1]) JB. f. 1897, S. 310.

procentiger Laugen der Vorschlag Kellner's, durch Einleiten elektrolytisch hergestellten Chlors in die nach einem dritten Gefäfs transportirte Kathodenlauge Hypochlorit zu gewinnen. — III. *Bildung von Chloraten und Perchloraten.* Verfasser macht zunächst auf eine Arbeit Stadion's aufmerksam, der lange vor Kolbe die elektrolytische Bildung von Perchloraten beschrieben hat. In Handelssorten von Chlorat, die elektrolytisch dargestellt waren, ist es dem Verfasser nicht gelungen, Perchlorat nachzuweisen. Verfasser untersucht die Ausbeuten bei der elektrolytischen Oxydation von Chlorat zu Perchlorat. Versuche ergaben, dafs kalt gesättigte, also ziemlich verdünnte, Kalichloratlösung mit erheblicher Stromausbeute in Perchloratlösung übergeführt werden können, wenn die Anodentemperatur nicht über Zimmertemperatur steigt. Es wurde bei 20 mm Elektrodenabstand und 6,2 bis 6,6 Badspannung gearbeitet. Die Verdoppelung der Stromdichten von 4 auf 8 Amp.-Quadratdecimeter bewirkt eine anfängliche Erhöhung der Ausbeuten (von 60 auf 74 Proc.), welche indefs sehr rasch fällt. Bei Erhöhung der Temperatur nimmt die Ausbeute rasch ab. Bei Siedetemperatur findet eine Oxydation überhaupt nicht statt. Den Einflufs der Stromdichten untersucht Verfasser an 20 proc. Natriumchloratlösung. Die Ausbeuten nehmen mit der Stromdichte stark zu — bei Erhöhung von 1 Amp.-Quadratdecimeter auf 4 Amp.-Quadratdecimeter von 9,5 auf 92,8 Proc. Das Ausbeutemaximum liegt nicht bei Beginn des Versuches, sondern stellt sich erst nach einiger Zeit ein, als eine gewisse Menge Ueberchlorsäure gebildet war. Als daher von vornherein der Lösung 2 Proc. Ueberchlorsäure zugesetzt war, trat das Maximum der Ausbeute sofort ein. Die Ausbeute an Perchlorat ist von der Concentration der Lösung an Chlorat unabhängig, so lange diese nicht unter 10 Proc. sinkt. Liegt die Stromdichte der Kathode unter 2 Amp., so tritt eine geringe Reductionswirkung ein, welche mit der Oxydation an der Anode gleichzeitig verläuft. Wird der Elektrolyt nicht künstlich durchgerührt, so bilden sich an der Anode saure Schichten, welche den Oxydationsvorgang beeinflussen. Bei Erhöhung der Temperatur verhält sich Natriumchlorat wie Kaliumchlorat, indem die Ausbeuten rapid fallen. Bei 100° tritt ausschliefslich Reduction anstatt Oxydation ein. *Op.*

Charles Lathrop Parsons. Der Sueurprocefs zur elektrolytischen Darstellung von Natriumhydrat und Chlor [1]). — Dieses

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 20, 868—878.

Verfahren wird an den Niagarafällen in grofsem Mafsstabe ausgeführt. Es wurde schon 1891 zum Patent[1]) angemeldet, die Fabrik ist jedoch erst seit 1894 in vollem Betriebe. Die innere Zelle bestand früher aus einer Steinzeugglocke, die jedoch den Temperaturwechseln nur schlecht widerstand. Man erbaut sie daher jetzt aus Fichtenholz, Ziegelsteinen, Portlandcement, Sand und Schiefer. Die äufsere Wanne besteht aus einem 6 mm starken Stahlkesselblech. In der Glocke befinden sich die Anoden, wozu man jetzt Platin anstatt wie früher Kohle verwendet. Die Glocke ist durch ein Asbestdiaphragma verschlossen, auf dem die aus Eisendrahtnetz bestehende Kathode fest aufliegt. Der innere Widerstand der Zelle ist in Folge der Nähe der Elektroden sehr gering. Die Zelle giebt bei 4 Volt Spannung 70 Proc. Ausbeute. Durch das Diaphragma allein kann nicht vermieden werden, dafs von aufsen Natronlauge in die Glocke eintritt und so durch Bildung von Hypochlorit zu Verlusten Anlafs giebt. Daher wird erstens das Flüssigkeitsniveau in der Glocke höher gehalten wie in der äufseren Zelle, und zweitens mufs die Lösung im Anodenraum stets schwach sauer bleiben, wodurch etwa entstehendes Hypochlorit sofort zersetzt wird. Die Asbestdiaphragmen sind etwas gegen die Horizontale geneigt, damit der Wasserstoff leicht aufsteigen kann. Den einzig wenig dauerhaften Theil des Apparates bilden die Asbestwände, die binnen einiger Wochen erneuert werden müssen. Am Schlufs giebt Verfasser eine äufserst günstige Berechnung für die Gestehungskosten des Verfahrens. Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, dafs bei der sehr billigen Krafterzeugung der Gesellschaft die Verwendung einer verhältnifsmäfsig sehr hohen Spannung wie $6^1/_2$ Volt bei 1000 Amp. nicht ins Gewicht fällt. *Op.*

H. Wohlwill. Ueber die Elektrolyse der Alkalichloride[2]). — Der Zweck vorliegender Untersuchung ist, festzustellen, auf welche Weise bei der Elektrolyse der Chloralkalien in die Lösung, welche zunächst nur $\overline{Cl}$-, $\overline{OH}$-, $\overline{O}$-Ionen als Anionen enthält, die den Sauerstoffsäuren des Chlors angehörigen $\overline{ClO}$- und $\overline{ClO_3}$-Ionen hineingebracht werden. Bis jetzt war man auf Grund der Arbeiten von Oettel und Haber der Ansicht, ihre Entstehung sei rein chemischen, secundären Reactionen zuzuschreiben; doch sind in den Arbeiten dieser beiden Autoren die Versuchsbedingungen viel zu complicirt, als dafs ihre Resultate den Verlauf der Re-

[1]) V. S. A. P. Nr. 583 330; Engl. Pat. Nr. 5983. — [2]) Zeitschr. Elektrochem. 5, 52—76.

action erklären können. Verfasser beschränkt daher zur Vermeidung dieser Mängel die Versuchsdauer, damit die Producte der Elektrolyse nicht selbst der weiteren Einwirkung des Stromes unterliegen. Weiter trennt Verfasser Anoden- und Kathodenraum dadurch, dafs er in zwei Cylindern elektrolysirt, die durch einen Schlauch verbunden waren. Nach Beendigung der Elektrolyse wurde durch einen Quetschhahn die Vermischung beider Producte verhindert. Es wurden zunächst, ähnlich wie von Glaser und Bose, die Zersetzungsspannungen alkalischer Chlorid- und Hypochloritlösungen bestimmt. Die Aufnahme der Zersetzungscurven, die Lage des Entladungspotentials eines bestimmten Ions, giebt einen Anhaltspunkt dafür, in welchem Mafse das Ion bei einer gewissen Spannung an dem Zersetzungsvorgang sich betheiligt. Sind die Entladungspotentiale einer Lösung für deren sämmtliche Ionen bekannt, so läfst sich leicht feststellen, ob und welche Ionen vor oder während ihrer Ladung einer Reaction unterliegen. Eine derartige Reaction wird in der Regel eine Verschiebung, und zwar eine Erniedrigung, des Entladungspotentials zur Folge haben, da sie mit einem geringeren Energieaufwand verbunden sein wird, als die Abscheidung der Ionen im freien Zustande (Depolarisation). Aus den mitgetheilten anodischen Zersetzungskurven für Lösungen von Natronlauge und Chlornatrium ergiebt sich: In unmittelbarer Nähe des theoretisch berechneten Punktes für die Entladungsspannung des Chlors weisen die Curven einen ziemlich starken Knick auf. Es entweicht also thatsächlich Chlor. Wenn aber thatsächlich eine Reaction des Chlors in stärkerem Mafse erst eintritt von dem Moment ab, wo es gasförmig entweichen kann, so wird es jedenfalls wie bei einer rein chemischen Einwirkung reagiren. Die Hypochloritbildung ist also eine rein secundäre Reaction. Für das Chlorat wird durch das Ergebnifs der Zersetzungscurven die directe Bildung durch Addition von $\overline{Cl}$- und $\overline{OH}$-Ionen unwahrscheinlich gemacht. Auch auf einer rein chemischen Reaction des abgeschiedenen Chlors auf die Lösung kann sie nicht beruhen, weil dann bei gewöhnlicher Temperatur immer wesentlich nur Hypochlorit gebildet würde. Nach dem Verfasser wirken die Ionen der unterchlorigen auf die OH-Ionen der Lösung nach dem Schema ein: $2\overline{ClO} + \overline{OH} + (+) = HClO_3 + \overline{Cl}$. Diese Erklärung wird weiter dadurch gestützt, dafs bei Zusatz von Hypochlorit sich die Zersetzungscurven stark ändern, weil das Hypochlorit leicht oxydirbar ist. Weiter sprechen für diese Deutungsweisen die Ausbeuten an Hypochlorit und Chlorat,

die Verfasser in ihrer Abhängigkeit von der Spannung bestimmt. Das Hypochlorit wurde mit Jodlösung direct titrirt. Dann bestimmt Verfasser entweder den Gesammtchlorgehalt durch Destillation der Lösung mit Salzsäure in einem vollkommen aus Glas bestehenden Apparat oder den Chloratgehalt der Lösung, indem er sie nach Zerstörung des Hypochlorits und Reduction mit Mohrschem Salz mit Permanganat titrirt. Zur Titration des Hypochlorits wurde die Lösung unter Vermeidung jeglicher Erwärmung in einen zum Theil mit verdünnter Schwefelsäure gefüllten engen Cylinder gegossen und dann das freie Chlor mittelst Durchblasen eines kräftigen Luftstromes daraus entfernt. Wiewohl die Methode nicht absolut genau ist, so haften ihr doch nur constante Fehler an. Es zeigt sich, dafs bei wiederholter Elektrolyse die Chloratausbeuten zunehmen, die Hypochloritausbeuten abnehmen, sowie dafs hypochlorithaltige Lösungen mehr Chlorat liefern. Verfasser kommt zu folgenden Ergebnissen: Es findet bereits. bei einer Spannung der Anode gegen eine Wasserstoffelektrode von mindestens 1,2 Volt eine Bildung von Hypochlorit statt. Die Reaction verläuft bei den kleinen Spannungen von 1,2 bis 1,3 Volt quantitativ vermuthlich nach der Gleichung $\overline{Cl} + \overline{O} + (+) = \overline{ClO}$. Eine Hypochloritbildung in stärkerem Mafse tritt erst bei Spannungen oberhalb 2,1 Volt ein. Die Stromausbeute beträgt bei 2,1 Volt 7,5 Proc., bei 3,26 Volt fällt sie wieder auf 0,8 Proc. Sie beruht auf einer secundären chemischen Einwirkung des abgeschiedenen Chlors auf das Alkali. Das Chlorat entsteht durch eine nur durch Zuführung positiver Elektricität ermöglichte Ionenreaction mit Hülfe der vorher gebildeten $\overline{ClO}$-Ionen nach dem oben erwähnten Schema. Bei Versuchen mit fliefsendem Elektrolyten waren die Gesammtausbeuten höher als in denen mit ruhendem, weil hierbei die entstandenen Producte sofort der Einwirkung des Stromes entzogen werden. *Op.*

Vict. Engelhardt. Die technische Darstellung von Hypochloriten durch Elektrolyse[1]). — Die elektrischen Bleichverfahren, bei denen das zu bleichende Gewebe mit Chloridlösung getränkt, direct als Diaphragma diente, haben sich nicht bewährt. Gegenüber diesem Verfahren, als auch der Anwendung von Chlorkalk, hat die bleichende Wirkung von elektrolytisch hergestellter Hypochloritlösung bedeutende Vortheile für den Grofsconsumenten gezeigt, welche hauptsächlich in ihrer besseren Haltbarkeit, ihrem

[1]) Oesterr. Chemikerzeit. **1**, 22—25; Ref. Chem. Centr. **69**, II, 68—69.

gröfseren Bleichvermögen, ihrem rascheren Eindringen in die Faser und in der Verringerung betrieblicher Störungen bestehen. Nach Versuchen des Verfassers erhält man eine gute elektrolytische Natriumhypochloritlösung bei möglichster Vermeidung von Nebenreactionen während der Elektrolyse. Die Abhängigkeit der Bleichlösung von den einzelnen Factoren fafst der Verfasser folgendermafsen zusammen: 1. Grofse Concentration der Salzlösung vermindert in Folge besserer Leitfähigkeit das Anlagecapital, erhöht den elektrolytischen Nutzeffect und vermindert den Kraftverbrauch; der Salzverbrauch wird dagegen gröfser. — 2. Vergröfserung der Zersetzungsspannung, mithin auch der Stromdichte, verringert ebenfalls das Anlagecapital, erhöht den Nutzeffect, erhöht den Kraftverbrauch, vermindert aber den Salzverbrauch. — 3. Schnellere Circulation der Lösung in den Apparaten vermindert den Kraftverbrauch und in Folge besseren Nutzeffectes auch den Salzverbrauch, bedingt aber eine Erhöhung des Anlagecapitals zur Beschaffung von Pumpen und dergleichen. — 4. Höhere Temperatur vermindert das Anlagecapital, desgleichen aber auch den Nutzeffect in Folge gesteigerter Chloratbildung. Am Schlufs befindet sich eine tabellarische Uebersicht über die bisher eingeschlagenen Verfahren. *Tl.*

Wilhelm Vaubel. Ueber ein neues Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Chloraten, Bromaten, Jodaten sowie Hypochloriten[1]). — Verfasser hat gefunden, dafs unter Anwendung eines Diaphragmas, sowie von Bicarbonatlösung als Anodenflüssigkeit und Chloridlösung als Kathodenflüssigkeit, das durch den Strom nach der Anode geführte Chlor vollständig in Chlorat übergeführt wird, ohne dafs sich Chlorid in nennenswerther Menge nebenbei bildet. Die Reaction soll nach folgender Gleichung vor sich gehen: $NaCl + 6 NaHCO_3 = NaClO_3 + 6 CO_2 + 6 Na + 3 H_2O$. Die frei werdende Kohlensäure kann zur Ueberführung von Soda in Bicarbonat verwendet werden, das zum Theil von Neuem im Betriebe verbraucht wird. Er elektrolysirte bei 60 bis 70° mit Stromdichten von 5 bis 10 Amp. pro Quadratdecimeter und einer Spannung von 4 bis 5 Volt. Die Anodenflüssigkeit bestand aus einer gesättigten Lösung von $NaHCO_3$ oder $KHCO_3$. Derselben wurden nach Verlauf von je 4 Amp.-Stunden 5 g $NaHCO_3$ pro 100 ccm Lösung zugesetzt. An der Kathode entsteht *Aetznatron* mit 90, an der Anode Chlorat mit 50 Proc. der theoretischen Stromausbeute. Nach dem gleichen Verfahren sollen sich auch Bromate

[1]) Chemikerzeit. 22, 331.

und Jodate von hervorragender Reinheit gewinnen lassen. Wendet man niedere Temperaturen an, so entsteht hauptsächlich Hypochlorit. Soda und Pottasche vermögen das Bicarbonat nicht zu ersetzen. Ebenfalls unbrauchbar ist das Ammoniumbicarbonat, da sich dasselbe beim Erwärmen zersetzt. Bei der Elektrolyse von kühleren Lösungen erhält man schliefslich Chlorstickstoff. Angestellte Versuche, die oxydirenden Eigenschaften des elektrolysirten Bicarbonats in anderer Weise zu verwerthen, hatten ein negatives Resultat. *Op.*

H. Freudenberg. Bemerkungen zu der elektrolytischen Darstellung von Chloraten von Wilhelm Vaubel[1]. — Elektrolysirt man in der von Vaubel angegebenen Weise, so bildet sich in der ersten Zeit in der Anodenlauge Chlorid neben wenig Chlorat. Eine Bildung des letzteren, ohne dafs Chlorid an der Anode sich befindet, ist unmöglich. Wenn der Gehalt an Chlorid einen bestimmten Werth erreicht hat, etwa $1^1/_2$ bis 2 Proc., so hält er sich ziemlich constant, während das Chlorat regelmäfsig weiter zunimmt, und zwar mit annähernd 50 Proc. Ausbeute. Es läfst sich so in der That eine relativ chloridarme Chloratlauge gewinnen. Die Erklärung hierfür liegt darin, dafs das an der Anode befindliche Bicarbonat sich wenig an der Elektrolyse betheiligt, so dafs selbst bei geringer Concentration des Chlors dieses vornehmlich durch den Strom entladen wird. Da nun immer etwas Chlor für die Chloratbildung verbraucht wird, so würde sein Gehalt in dem Anodenraum stetig abnehmen, wenn nicht nach Hittorf's Gesetz von der Wanderung der Ionen stets Chlor aus der Kathodenlauge zur Anode hinübergeführt wird, und zwar theoretisch für $1\,ClO_3$ etwa $2\,Cl$. Zu Anfang der Elektrolyse nimmt auch in Folge dessen der Chloridgehalt zu. Da sich aber im Kathodenraum alsbald Aetzalkali bildet, so nehmen auch die OH-Ionen desselben an der Wanderung theil, und zwar wegen ihrer grofsen Wanderungsgeschwindigkeit schon bei geringer Concentration in merklichem Mafse. Es tritt dann schliefslich der Fall ein, dafs nicht mehr Cl in den Anodenraum wandert, als dort zur Chloratbildung verbraucht wird. *Op.*

P. Ferchland. Bemerkungen zu dem neuen Verfahren von W. Vaubel zur Darstellung von chlorsauren Salzen[2]. — Nach der von Vaubel für sein Verfahren aufgestellten Reactionsgleichung wird 1 Mol. Kochsalz durch 3 At. elektrolytischen Sauerstoffs zu Natriumchlorat oxydirt, während doch gar kein

[1] Chemikerzeit. 22, 385. — [2] Daselbst, S. 385.

Grund vorliegt, dafs nur dieses eine Molekül, nicht mehr und nicht weniger, in den Anodenraum gelangt. Im Gegentheil, da die Wanderungsgeschwindigkeit des Chlorions gröfser ist, als die des Natriumions, so ist vorauszusehen, dafs auf 6 Aequivalente Sauerstoff, die entladen werden, mindesten 3 Aequivalente Chlor in den Anodenraum wandern, d. h. man würde ein Gemenge von 1 Mol. Chlorat und 2 Mol. Chlorid bekommen. Da aber nach des Verfassers eigenen Angaben nur 50 Proc. des Sauerstoffs fixirt werden, so hätte man noch weitere 3 Mol. Chlorid pro Molekül Chlorat zu erwarten. Weiter widerspricht sich der Verfasser selbst, indem er bei niedriger Temperatur Hypochlorit entstehen läfst, das doch dreimal so viel Chlor erfordert, wie die äquivalente Menge Chlorat. Die schlechten Ausbeuten bei Vaubel's Verfahren trotz des Diaphragmas rühren daher, dafs die Anodenflüssigkeit zu Anfang überhaupt kein Chlor enthält, dafs die Stromausbeute anfangs also völlig oder fast völlig gleich null ist. Ueberhaupt erscheint es bei der sinkenden Preislage der kaustischen Alkalien unökonomisch, Soda in Aetznatron oder gar Pottasche in Aetzalkali zu verwandeln. *Op.*

F. Winteler. Ueber die Bildung von Perchloraten der Alkalien und alkalischen Erden durch Elektrolyse[1]. — Chloridlösungen werden zwischen Platin- oder Superoxydelektroden unter folgenden günstigen Bedingungen zu Perchlorat oxydirt: saure Lösung an der Anode, starke Kühlung, Stromdichten von 4 bis 12 Amp. pro Quadratdecimeter, grofse Concentration des Elektrolyten. Unter diesen Bedingungen geht eine concentrirte Lösung von Natriumchlorat zu 95 Proc. in die Ueberchlorsäureverbindung über. Charakteristisch ist der bei der Bildung von Perchloraten auftretende intensive Ozongeruch. Verfasser fand eine Angabe von A. Riche[2] bestätigt, nach der verdünnte Salzsäure durch Elektrolyse zwischen Platinkathoden in Ueberchlorsäure verwandelt werden kann. *Op.*

J. Cotrait. Bestimmung der Alkalien und Zersetzung der Bodenarten durch Oxalsäure im Hinblick auf jene[3]. — Der Verfasser schlägt vor, bei der Analyse von Bodenarten zur Auflösung derselben, mit Rücksicht auf die Bestimmung der Alkalien, an Stelle von Mineralsäuren lieber Oxalsäure zu verwenden, da es sich sonst bei der Trennung des Eisens und Aluminiums von den alkalischen Erden mittelst Ammoniak nicht vermeiden lasse, dafs

[1]) Chemikerzeit. 22, 89—90. — [2]) Compt. rend. 1858, S. 348. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1898, S. 248.

dabei theilweise Alkalien mit niedergerissen würden. In der Discussion schlägt Quantin eine Auflösung der Bodenarten durch ein Gemisch von Salpetersäure und Oxalsäure vor, während Garola die Bodenarten in Salpetersäure lösen, eindampfen und mit Salzsäure und Platinchlorid zuerst die Alkalien bestimmen will während die Bestimmung der anderen Bestandtheile nachher erfolgen soll. *Tl.*

Ferdinand Jean. Untersuchungsmethode für die Analyse der Pfannensteine und rohen Pottaschen[1]. — Die Analyse eines Pfannensteines, welcher kaustisches Kali und Natron, Kalium- und Natriumchlorid, Kalium- und Natriumcarbonat, Kalium- und Natriumsulfat enthält, führt der Verfasser folgendermaſsen aus. 2 g der fein gepulverten Probe werden in einem Musselinbeutelchen von bekanntem Aschengehalt im Soxhlet mit absolutem Alkohol extrahirt, welcher die beiden Hydroxyde und Chloride löst. Die ersteren werden durch Einleiten von Kohlendioxyd in die alkoholische Lösung in Bicarbonate übergeführt, fallen aus, werden filtrirt, mit Alkohol gewaschen, getrocknet, in einer Platinschale bis zum constanten Gewichte geglüht, als Carbonate in Wasser gelöst und in der Hitze unter Anwendung von Lackmus mit Normalsalzsäure titrirt. — Die alkoholische Lösung der Alkalichloride wird zur Trockne verdampft, der Rückstand bei 100° getrocknet, gewogen, in Wasser gelöst und mit Normalsilberlösung titrirt. — Die Musselinbeutelchen mit den Alkalicarbonaten und -sulfaten der ersten Alkoholextraction werden verascht, bei Rothgluth bis zum constanten Gewicht geglüht, mit Wasser aufgenommen und mit Ammoniumchlorid zur Ueberführung der Carbonate in Chloride so oft zur Trockne eingedampft, bis keine Ammoniakdämpfe mehr entweichen; darauf trocknet, glüht und wägt man. Aus der Gewichtszunahme wird der Chlorgehalt berechnet. Die Masse wird nun wieder mit Alkohol extrahirt und die Menge der zurückbleibenden Sulfate durch Glühen und Wägen bestimmt. Aus den verschiedenen Wägungen läſst sich die Menge der Carbonate leicht berechnen. — Der Rückstand der Alkalisulfate wird in Wasser gelöst und mittelst Baryumchlorid darin die Schwefelsäure bestimmt. Der Gehalt an Sulfaten läſst sich daraus umrechnen. *Tl.*

A. Leys. Unterscheidung von Alkalidicarbonaten und Alkalicarbonaten in einem Gemenge[2]. — Alkalidicarbonate wirken

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1898, S. 176—177. — [2]) Ann. chim. anal. appliq. 3, 44—46; Ref. Chem. Centr. 69, I, 752.

auf wässerige Magnesiumlösungen nicht ein, während Alkalicarbonate sofort einen Niederschlag von Hydrocarbonat hervorrufen. Der Verfasser hat durch eine Reihe von Versuchen festgestellt, dafs dieser Niederschlag in Lösungen von Alkalidicarbonat und von Borax löslich ist, und dafs sein Auftreten durch vorherigen oder gleichzeitigen Zusatz dieser Salzlösungen ganz verhindert wird. So entsteht in Magnesiumsulfatlösungen auf Zusatz einer Lösung von 32 Thln. $NaHCO_3$ und 68 Thln. Na_2CO_3 oder einer solchen von 40 Thln. Borax und 60 Thln. Na_2CO_3 überhaupt kein Niederschlag. Calciumsulfatlösungen dagegen verhalten sich anders, indem sie auf Zusatz reinen Dicarbonats nur einen feinen krystallinischen Niederschlag von $CaSO_4$ abscheiden, während selbst Spuren von Monocarbonat im Dicarbonat sofort eine weifse Trübung von amorphem Calciumcarbonat hervorrufen. Auf diesem Verhalten beruht der Nachweis von Monocarbonat. Das käufliche Dicarbonat wird mit einer zur Lösung unvollständigen Menge Wasser übergossen, man giefst die klare Flüssigkeit ab und versetzt sie mit einer gesättigten Lösung von Calciumsulfat, worauf bei Anwesenheit von Monocarbonat die Trübung sofort auftritt. Auch wenn nur geringe Mengen Monocarbonat vorhanden waren, tritt die Trübung auch mit einem zweiten Aufgufs von Wasser ein. Nach Debray soll auch das reinste Natriumdicarbonat noch Monocarbonat enthalten. *Tl.*

Melchior Kubli. Ueber eine neue Probe zur Prüfung des Natriumbicarbonats auf Monocarbonat[1]). — Die in der Pharmacop. German. III verlangte Prüfung des Natriumbicarbonates auf Monocarbonat schreibt vor, 1 g Bicarbonat bei einer Temperatur von höchstens 15° in 20 ccm Wasser zu lösen; eine auf Zusatz von drei Tropfen Phenolphtaleïn etwa entstehende Rothfärbung müsse durch 0,2 ccm Normalsalzsäure verschwinden. Der Verfasser hält dies Recept für ungeeignet, denn erstens löst sich Natriumbicarbonat bei dieser Temperatur in Wasser nicht ohne erhebliche Zersetzung, auch ist die Art des Lösens durch Schütteln oder Wenden, ebenso unnöthiges Umgiefsen in andere Gefäfse, nicht ohne Einflufs, ferner wirkt längeres Stehen der Lösung, z. B. eine halbe Stunde lang bei 15°, erheblich zersetzend und endlich ist die Prüfung mit Phenolphtaleïn ganz ungenau. Der Verfasser schlägt folgende Prüfung vor: Man löst Natriumbicarbonat im Verhältnifs von 3 zu nicht über 50 in Wasser von 5 bis 6° bei geschlossener Flasche durch gelindes Wenden. Zu

[1]) Arch. Pharm. 236, 321—324.

10 ccm dieser Lösung werden sofort 10 ccm einer Lösung von 0,4 g salzsaurem Chinin in 100 ccm Wasser gesetzt; bei einem Gehalt bis 2 Proc. an Monocarbonat, was der officinellen Probe dem Sinne nach entspricht, tritt dabei keine Trübung ein, während sonst eine deutliche Fällung eintritt. *Tl.*

Natrium.

Heinrich Bamberger. Ueber Bildung von metallischem Natrium aus Natriumsuperoxyd [1]). — Natriumsuperoxyd wird durch Kohlenstoff bei gelindem Erhitzen leicht zu metallischem Natrium reducirt. Man mischt Natriumsuperoxyd mit Holzkohle, Koks oder Graphit in gepulvertem Zustande und erhitzt das Gemisch in bedecktem Tiegel auf 300 bis 400°, wobei die Einwirkung unter heftigem Glühen und starker Temperaturerhöhung stattfindet, so dafs das Natrium an den Tiegeldeckel destillirt: $3 Na_2O_2 + 2C = 2 Na_2CO_3 + Na_2$. — Mit Calciumcarbid reagirt Natriumsuperoxyd unter gleichen Bedingungen mit fast explosionsartiger Heftigkeit nach der Gleichung $7 Na_2O_2 + 2 CaC_2 = 2 CaO + 4 Na_2CO_3 + 3 Na_2$. *Tl.*

H. J. H. Fenton. Die mafsanalytische Bestimmung des Natriums [2]). — Dihydroxyweinsäure wird bei Anwesenheit von verdünnter Schwefelsäure und bei gewöhnlicher Temperatur durch Kaliumpermanganat leicht oxydirt, ein Verhalten, welches gut zur Bestimmung der Säure und ihrer Salze benutzt werden kann. Die zu prüfende Substanz wird in concentrirter neutraler Lösung mit überschüssigem Kaliumdihydroxytartrat versetzt, das Ganze eine halbe Stunde lang der Temperatur von 0° ausgesetzt, das gefällte Natriumsalz abfiltrirt und mit Eiswasser gewaschen. Die Löslichkeit des Natriumsalzes bei 0° ist so gering, dafs sie vernachlässigt werden kann. Der Niederschlag wird mit verdünnter Schwefelsäure vom Filter gelöst und mit Kaliumpermanganat titrirt. Die Resultate der mit Natriumsulfat, -chlorid, -nitrat, -acetat und mit Rochellesalz ausgeführten Versuche sind auf 0,3 Proc. genau. Die Anwesenheit von Magnesium beeinflufst die Genauigkeit nicht, während Ammonsalze im Ueberschufs zu niedrige Resultate finden lassen. *Tl.*

de Forcrand. Ueber die Oxyde des Natriums [3]). — Leitet man über geschmolzenes Natrium einen trockenen, kohlensäurefreien Luftstrom, so bildet sich zunächst bei einer Temperatur,

---

[1]) Ber. 31, 451. — [2]) Chem. News 77, 78; Chem. Soc. J. 73, 167—174. — [3]) Compt. rend. 127, 364—366.

die etwas oberhalb des Natriumschmelzpunktes liegt, unter Aufschwellen, aber ohne Entflammung, eine graue Schicht von *Natriumsuboxyd*, Na_3O. Das Suboxyd, welches in ganz reinem Zustande nicht erhalten werden konnte, sondern immer mit metallischem Natrium verunreinigt war, absorbirt Wasserdampf nur langsam, wird aber durch den Sauerstoff der Luft allmählich in höhere Oxyde von weifser Farbe übergeführt und entwickelt, in Wasser geworfen, augenblicklich stürmisch Wasserstoff. Bei weiterer Einwirkung des Luftstromes auf das Natrium findet Entzündung statt, und es bilden sich weifse Dämpfe, die, in einer Vorlage condensirt, sehr hygroskopisches *Natriumdioxyd*, Na_2O_2, darstellen, und in der Retorte hinterbleibt eine gelbliche, poröse Masse, die beim Abkühlen weifs wird und aus einem Gemisch von *Natriumoxyd*, Na_2O, mit Natriumdioxyd besteht. *Tl.*

de Forcrand. Thermische Untersuchung über das Suboxyd und das Dioxyd des Natriums [1]. — Das Natriumsuboxyd reagirt sehr heftig mit Wasser nach der Gleichung $Na_3O + 2H_2O = 3NaOH + H$, und entwickelt dabei eine Wärmemenge von 43,45 Cal., als Mittel aus zwei Versuchen erhalten. Dies folgert die thermische Gleichung: Na_3 (fest) + O (gasförmig) = Na_3O (fest) + ... 101,57 Cal., oder Na_2 (fest) + $O_{2/3}$ (gasförmig) = $Na_2O_{2/3}$ (fest) + ... 67,62 Cal. — Bei der Bestimmung der Bildungswärme von Natriumdioxyd ist es zweckmäfsig, dasselbe in verdünnter Salzsäure aufzulösen, da man beim Lösen in Wasser in Folge von Sauerstoffbildung keinen scharfen Fixpunkt erhält. Es ergiebt sich dabei eine Wärmemenge von 41,81 Cal. und daraus die Gleichung: Na_2 (fest) + O_2 (gasförmig) = Na_2O_2 (fest) + ... 119,79 Cal. — Für das Natriumoxyd wurde von Bekétoff folgende thermische Gleichung aufgestellt: Na_2 (fest) + O (gasförmig) = Na_2O (fest) + ... 100,40 Cal. — Aus dem Vergleich dieser Zahlen geht hervor, dafs die stürmische Zersetzung des Suboxyds durch Wasser, welche lebhafter ist, als selbst die des metallischen Natriums, in Anbetracht seiner geringen Bildungswärme, die etwa nur zwei Drittel von der des Natriumoxyds ausmacht, allein durch seine physikalische Beschaffenheit bedingt ist, indem die poröse Masse des Suboxyds dem einwirkenden Wasser eine gröfsere Actionsfläche bietet. *Tl.*

Hermann Neuendorf. Apparat zur Herstellung von Natriumsuperoxyd. [D. R.-P. Nr. 95063 [2]).] — Zur Herstellung von Natriumsuperoxyd wird ein Ofen benutzt, dessen Heizkammern

[1]) Compt. rend. 127, 514—516. — [2]) Patentbl. 19, 2.

unter einander durch absperrbare Canäle nach Art eines Ringofens in Verbindung stehen. Das Natrium wird in flachen Kästen in die Heizkammern gebracht. Die zur Oxydation nöthige Luft wird durch ein Rohr zugeführt, wobei der Betrieb so geleitet wird, dafs, wie beim Ringofen, das bekannte Gegenstromprincip Verwendung findet. *Op.*

Nathaniel T. Bacon. Darstellung kaustischer Alkalien aus den entsprechenden Carbonaten mittelst Strontianhydrats. [D. R.-P. Nr. 99344 [1]).] — Die Verwendung von Strontianhydrat zum Kaustisiren der Alkalicarbonate bietet gegenüber dem üblichen Kaustisirverfahren mit Kalk verschiedene Vortheile. Da das Strontianhydrat im Gegensatz zum Kalkhydrat in Wasser leicht löslich ist und seine Löslichkeit mit steigender Temperatur aufserordentlich stark zunimmt, so wird es möglich, in genau umgekehrter Weise wie bisher zu arbeiten, d. h. in eine heifse concentrirte Lösung von Strontianhydrat das feste Alkalicarbonat bezw. eine sehr concentrirte Lösung hiervon einzutragen, wodurch die Umhüllung unzersetzten Hydrats durch schon gebildetes Carbonat vermieden wird. Ferner bleiben bei der Wiederauflösung des regenerirten Strontians unzersetzte Antheile des Carbonats, sowie etwa aufgenommene Verunreinigungen ungelöst zurück und können leicht von der entstandenen Lösung abgeschieden werden, wie andererseits auch Verluste an Alkali ausgeschlossen sind, da etwa von dem Strontiumcarbonat mit niedergerissenes Alkali bei der Herstellung der Strontianlösung naturgemäfs sich in dieser wiederfindet. Durch Arbeiten unter Druck bei Temperaturen über 100° gelingt es, äufserst concentrirte Alkalilaugen zu erhalten. *Op.*

Konrad W. Jurisch. Aetznatron [2]). — Fässer mit Aetznatron, welches aus Abfällen bei der Darstellung von Soda sowohl nach dem Ammoniaksodaverfahren als nach dem Leblanc'schen Procefs gewonnen war, zeigen im Innern einen graufarbigen Kern, dessen Analyse im Gegensatz zu der weifsen Hauptmenge einen etwa zehnfach höheren Gehalt an Verunreinigungen von Mangan-, Kupfer- und anderen Verbindungen ergab, was nach dem Vorschlag des Verfassers leicht verhindert werden kann, wenn man das Aetznatron vor dem Packen möglichst gut klären läfst und beim Ausschöpfen das Aufrühren des Bodensatzes vermeidet. *Tl.*

H. C. Hahn. Das specifische Gewicht von Natriumchloridlösungen [3]). — Die bisher bekannten Methoden zur Bestimmung

[1]) Patentbl. 19, 852. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1898, S. 174—176. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. 20, 621—630.

der specifischen Gewichte von Kochsalzlösungen verschiedener Concentration genügen nur technischen Zwecken, haben aber keinen wissenschaftlich exacten Werth. Die brauchbarsten Bestimmungen stammen von Bischof, Karsten und Gerlach, wovon die Gerlach'schen wieder die genauesten sind. Aber auch diese besitzen noch Mängel, welche der Verfasser nach folgender Tabelle und Formel ausschalten will:

Proc. Na Cl	Dichte bei 15° des Hg-Thermometers, bezogen auf Wasser von 15°	Dichte bei 15,08° des Luftthermometers, bezogen auf Wasser von 4°
0	1,00000	0,99912
5	1,03624	1,03533
10	1,07335	1,07240
15	1,11146	1,11048
20	1,15107	1,15005
25	1,19228	1,19123
Gesättigt bei 15°	1,20433	1,20327

$$\text{Proc.} = 60{,}209585 - 626{,}8531\, s + 1067{,}352667\, s^2 - 633{,}92\, s^3 + 133{,}333333\, s^4.$$

Hierin bedeutet s = specifisches Gewicht der Lösung, und die Formel erlaubt, den Procentgehalt an Chlornatrium bis auf 0,01 genau zu berechnen, wenn die Dichte bei 15,08° des Luftthermometers bis auf vier Decimalstellen genau bestimmt ist. Für eine genaue Dichtebestimmung der Salzlösung spielt auch die Dichte der Luft in der Wage eine Rolle; dieselbe mufs ebenso, wie die der Lösung, bestimmt werden und dies geschieht auf Vorschlag des Verfassers mit Hülfe von drei vergoldeten Aluminiumcylindern. Die Ausführung ist näher beschrieben und eine Correcturformel berechnet. *Tl.*

Robert Meldrum. Natriumchlorid bei hohen Temperaturen [1]). — Bei Verdampfungsversuchen mit Natriumchlorid beobachtete der Verfasser, dafs der Dampf den stechenden Geruch der Salzsäure hatte, und dafs die geschmolzene Masse bisweilen schwach alkalisch reagirte. Zur Entscheidung der Frage, ob Natriumchlorid bei Abwesenheit von Wasser durch Erhitzen auf seine Verdampfungstemperatur Zersetzung erleidet, wurde dasselbe rein und gemischt mit Stoffen, wie Thon, Ferrioxyd, Kieselsäure, Graphit und Mangandioxyd in Tiegeln von Platin oder Thon bis zur Weifsgluth erhitzt, die kalte Schmelze mit Wasser ausgezogen

[1]) Chem. News 78, 225—226.

und mit Phenolphtaleïn geprüft. Es ergab sich eine neutrale bis schwach alkalische Reaction. Andere vor dem Schmelzen mit Salzsäure behandelte Proben ergaben dasselbe Resultat. Der Verfasser entnimmt aus seinen Versuchen, dafs Natriumchlorid bei Weifsgluth sich mit weifsem, nach starker Salzsäure riechendem Dampf verflüchtigt, der auf Lackmus nicht sauer reagirt. Die Schmelze reagirt nicht alkalisch; eine Zersetzung des Natriumchlorids findet also nicht statt. *Tl.*

Max Muspratt und E. Shrapnell Smith. Einige Versuche über hoch concentrirte Hypochloritlösungen [1]). — Die verwendeten Natriumhydroxydlösungen enthielten bis zu 50 g Na_2O in 100 ccm. Es wurde Chlor eingeleitet und das entstehende Chlornatrium durch neuen Zusatz von Natronhydrat und weiteres Einleiten von Chlor ausgefällt, da Natriumchlorid in Lösungen von mehr als 68° Tw so gut wie unlöslich ist. Es gelang so, eine Lösung von 84° Tw mit 27,6 g Chlor in 100 ccm herzustellen. Beim Zersetzen von 1 Mol. $HClO$ mit Salzsäure entstehen 2 At. Chlor; die Lösung hatte demnach 55,2 g Chlor entwickeln müssen. Es fanden sich aber nur 49,2 g, und 9,4 g Chlor waren daher als Chlorat vorhanden. Der Gehalt an Chlorat läfst sich durch stets überschüssig vorhandenes Alkali und beim Nichtüberschreiten der Temperatur von 27° wohl noch herabmindern, auch mufs eine Schaumbildung sofort entfernt werden. Lösungen von mehr als 35 Proc. disponiblen Chlor sind auf die Dauer nicht haltbar. Eine Sauerstoffentwickelung aus concentrirten Hypochloritlösungen findet nur in Gegenwart von Eisenverbindungen statt, was an der rothen Färbung der Lösung beim Einleiten von Chlor in Folge von Bildung von Natriumferrat erkannt wird. Es gelang bei diesen Versuchen, dünne Nadeln von einer Zusammensetzung von 37,6 Proc. $NaClO$, 3,7 Proc. $NaCl$ als Verunreinigung und 58,7 Proc. Wasser zu isoliren, was der Formel $NaClO + 6H_2O$ entspricht. *Tl.*

James Locke und Alfred Austell. Die Einwirkung von Schwefel auf metallisches Natrium [2]). — Rosenfeld giebt eine Darstellungsmethode von Natriummonosulfid, welches er durch Zusammenreiben von fein vertheiltem Natrium, Schwefel und Chlornatrium unter sehr heftiger Reaction gemischt mit Polysulfiden erhält [3]). Die Verfasser haben dies Verfahren nachgeprüft und verfuhren dabei folgendermafsen: Blankes Natrium wurde mit

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 17, 1096—1100. — [2]) Amer. Chem. J. 20, 592—594. — [3]) Ber. 24, 1658; JB. f. 1891, S. 375.

Toluol in einem mit Rückflufskühler versehenen Gefäfs erhitzt, dann eine Lösung von berechneter Menge Schwefel in heifsem Toluol zugegeben und eine Stunde lang erhitzt. Das Reactionsproduct wurde abfiltrirt, mit heifsem Toluol gewaschen, getrocknet und auf freies Natrium geprüft. Es wurden Versuche mit 2 g Natrium und der auf die Formeln Na_2S, Na_2S_2, Na_2S_3, Na_2S_4 und Na_2S_5 berechneten Menge Schwefel ausgeführt, und das Toluol bisweilen durch Naphtalin ersetzt, um höhere Temperaturen (bis 218°) zu erhalten. Die Versuche ergaben, dafs in erster Linie Natriumtrisulfid gebildet wird, welches frei von unverändertem Schwefel und Natrium entsteht, wenn man die ursprünglichen Mengen dieser Elemente nach der Formel Na_2S_3 bemifst, während bei Anwendung anderer Mengenverhältnisse je nachdem freies Natrium oder Schwefel übrig bleibt; aufserdem scheint sich immer eine geringe Menge Na_2S_4 zu bilden. Rosenfeld's Natriummonosulfid Na_2S entsteht in keinem Fall. *Tl.*

Jean Krutwig und A. Dernoncourt. Ueber den Einflufs der Temperatur und gewisser Metalloxyde auf die Bildung von Natriumsulfat bei der Reaction zwischen schwefliger Säure, Luft und Kochsalz [1]). — Frühere Versuche der Verfasser [2]) haben ergeben, dafs bei der Einwirkung von schwefliger Säure und Luft auf Kochsalz 1. Fe_2O_3 als Sauerstoffüberträger wirkt, 2. die Ausbeute an Natriumsulfat von der Menge des Eisenoxyds abhängt, 3. die Temperatur dabei eine Hauptrolle spielt. Um die Temperaturgrenzen für die Reaction genauer zu bestimmen, haben die Verfasser sich bei den fortsetzenden Versuchen des Pyrometers von Le Chatelier bedient. Die gefundenen Resultate wurden in Diagrammen aufgezeichnet und zeigen den günstigsten Verlauf der Reaction mit einer Ausbeute von 71 bis 75 Proc. des angewandten Schwefels bei 490 bis 525°, wobei die Menge des Eisenoxyds das Vierfache vom angewendeten Chlornatrium betrug. Versuche, bei denen das Eisenoxyd durch Kupferoxyd ersetzt war, ergeben ebenfalls, dafs mit steigender Menge Kupferoxyd die Ausbeute an Sulfat vergröfsert wird und das Kupferoxyd intensiver wirkt, als Eisenoxyd. Giebt man statt Luft Sauerstoff in das Reactionsgemisch, so wird die Wirkung noch gesteigert und man erzielt Ausbeuten bis zu 93,8 Proc. Die schweflige Säure wurde durch Zusatz von Pyrit zum Reactionsgemisch direct erzeugt. *Tl.*

H. van Erp. Die Salzauswitterungen an Mauern [3]). — Der

---

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 17, 349—358. — [2]) Daselbst 16, 173; siehe JB. f. 1897, S. 749. — [3]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 17, 296—299.

Verfasser bespricht kurz die nur wenigen Arbeiten anderer Forscher über solche Auswitterungen, die man gewöhnlich fälschlich mit dem Namen „Mauersalpeter“ bezeichnet hat, obwohl sie in den seltensten Fällen, und auch dann nur in winzigen Quantitäten stickstoffhaltige Salze enthalten. Diese Auswitterungen bestehen hauptsächlich aus mehr oder weniger verwittertem Natriumsulfat oder Natriumcarbonat, so enthielt z. B. eine bei 120° bis zum constanten Gewicht getrocknete Probe 10,8 Proc. unlöslichen Rückstand, 11,6 Proc. SO_4, 40,5 Proc. CO_3, 36,7 Proc. Na; das wären etwa fünfmal so viel Carbonat als Sulfat. Ein Mauersalz, welches unter der Tapete im Colonialmuseum zu Harlem gewachsen war, bestand aus chemisch reinem Glaubersalz $Na_2SO_4 + 10H_2O$. *Tl.*

E. Divers. Darstellung reiner Alkalinitrite [1]). — Alkalinitrite erhält man leicht rein und in concentrirten Lösungen beim Einleiten nitroser Dämpfe mit einem geringen Ueberschufs Stickstoffoxyd in concentrirte Alkalilaugen oder -carbonatlösungen bei Abschlufs der Luft. Bei sorgfältigem Arbeiten entsteht kein Nitrat, wie irrthümlich angenommen wird. Die Salze und ihre concentrirten Lösungen sind von gelblicher Farbe. *Natriumnitrit* bildet lange, dünne, zerfliefsliche Prismen und schmilzt bei 213°; 6 Thle. Wasser lösen bei 15° 5 Thle. Salz. Während Natriumnitrit durch Umkrystallisation leicht gereinigt werden kann, gelingt dies beim *Kaliumnitrit* nicht. Dieses bildet kleine, kurze Prismen, die sehr hygroskopisch sind und sich im dritten Theil ihres Gewichts Wasser lösen. Das Salz ist entgegen der Angabe von Lang und Hampe wasserfrei. *Tl.*

E. Divers. Reduction eines Alkalinitrits durch ein Alkalimetall [2]). — Stickstoffoxydul, Stickstoff, Hydroxylamin, Ammoniak, Natriumhyponitrit und Natriumhydroxyd sind beständige Reductionsproducte des Natriumnitrits bei seiner Reduction mittelst Natriumamalgam, doch kann man den Vorgang so leiten, dafs abwechselnd jedes dieser Producte in wechselnden Mengen auftritt. Den wichtigsten Einflufs üben Aenderungen der Temperatur und der Concentration der Lösungen. In concentrirter Lösung und bei Vermeidung jeder Erhitzung wird viel Natriumhyponitrit gebildet, dessen Entstehung durch Erhitzen und starke Verdünnung auf ein Minimum reducirt wird. Genügende Verdünnung und Kühlung befördern die Bildung von Hydroxylamin, von $^1/_{300}$ bis $^1/_{11}$ der angewandten Nitritmenge. Das Entstehen von Ammoniak, als Reductionsproduct des Hydroxylamins, hängt von der Bildung

[1]) Chem. News 78, 314. — [2]) Daselbst, S. 314.

dieses letzteren ab. Das Auftreten gasförmiger Producte wie Stickstoff und Stickstoffoxydul wird durch die Temperatur bedingt und beträgt bis zu $^{4}/_{5}$ des angewendeten Nitrits. Temperaturerhöhung bewirkt Vermehrung des Stickstoffs auf Kosten von Stickstoffoxydul. Natriumamalgam wirkt auf Hyponitrit gar nicht, auf Stickstoffoxydul nur wenig weiter ein. Das Hyponitrit ist in concentrirter Aetznatronlösung bis zu 100° sehr beständig. Während der Reduction entstehen die Gase nur an der Oberfläche der Lösung, die das Amalgam bedeckt. Wie von Stickstoff und Stickstoffoxydul, so entstehen auch von Hydroxylamin und von Natriumhyponitrit durch geänderte Reactionsbedingungen mehr von diesem oder jenem auf Kosten des anderen. Es scheint hierbei jedoch nicht, dafs Stickstoff als Reductionsproduct von Stickstoffoxydul ensteht, wie ganz sicher das Hydroxylamin hier kein Reductionsproduct des Hyponitrits ist; auch ist Stickstoffoxydul wohl sicher kein Zersetzungsproduct des Natriumhyponitrits. Bei der Reduction von Natriumnitrit scheinen zunächst die unbekannten Zwischenproducte NaNO und NaON zu entstehen, und zwar in Mengen von $^{4}/_{5}$ und $^{1}/_{5}$. Aus NaON, dem Natriumoximidradical, entsteht dann weiter durch Condensation das Hyponitrit, falls die Lösung concentrirt war, in verdünnter Lösung aber durch Reduction Hydroxylamin. Aus dem Natriumnitrosoradical NaNO entsteht durch Condensation und Hydrolyse bei niederen Temperaturen Stickstoffoxydul, bei hohen Temperaturen durch Reduction, Condensation und Hydrolyse Stickstoff. Die Reduction von Kaliumnitrit durch Kaliumamalgam verläuft analog. *Tl.*

E. Divers. Hyponitrite, ihre Darstellung durch Natrium und Kalium und ihre Eigenschaften [1]). — Eine concentrirte Lösung von Natriumnitrit, durch Natriumamalgam reducirt, liefert nach Zusatz einer Silbersalzlösung $^{1}/_{8}$ des Gewichts vom angewandten Nitrit als Silberhyponitrit und eventuell äquivalente Mengen anderer Hyponitrite, ohne dafs man nöthig hat, das Natriumhyponitrit als Zwischenproduct erst zu isoliren. Hierin liegt ein Vortheil gegenüber der Oxyamidosulfonatmethode. Da Natriumamalgam auf das entstandene Hyponitrit ohne Einflufs ist, kann man das immer entstehende Hydroxylamin durch überschüssiges Natriumamalgam weiter zu Ammoniak reduciren, welches durch 12stündiges Stehenlassen der Lösung im Vacuum über Schwefelsäure entfernt wird. Das zur Zerstörung des Hydroxylamins sonst immer angewandte Mercurioxyd hat den Nachtheil,

[1]) Chem. News 78, 314—315.

Nitrit zu regeneriren. Die concentrirte Lösung von Hyponitrit und Natronlauge ist sehr beständig. Will man aus ihr andere Hyponitrite aufser dem Silber- und Natriumsalz darstellen, mufs man das freie Alkali nach Verdünnung mit Wasser und Eis erst neutralisiren und verwendet dabei Mercuronitrat, als Indicator zu Tropfen der Lösung. — *Natriumhyponitrit* wird dargestellt aus der stark concentrirten, nach obigen Angaben erhaltenen Lösung durch Fällung mit absolutem Alkohol, oder durch Verdunsten im Vacuum und Waschen des Salzes mit Alkohol. Es bildet kleine krystallinische Körner von der Zusammensetzung $(NaON)_2 + 5H_2O$, die an der Luft verwittern und Stickstoffoxydul entwickeln, die aber im Vacuumexsiccator in ein loses, wasserfreies, trockenes, an der Luft beständiges Pulver zerfallen. In trockener Luft verträgt das wasserfreie Salz ohne Zersetzung ziemlich hohe Temperatur und schmilzt unter Schäumen und Bildung von Natriumoxyd, -nitrit und Stickstoff. Ikeda fand für das Hyponitrit nach der kryoskopischen Methode von Loewenherz ein Molekulargewicht, welches der Formel $(NaON)_2$ entspricht. — *Silberhyponitrit* wird erhalten durch Zusatz einer sehr verdünnten Lösung Silbersulfat oder -nitrat zu der nach obigen Angaben bereiteten alkalischen Lösung von Natriumhyponitrit. In feuchtem Zustande zersetzt es sich äufserst langsam, indem es dieselben Zersetzungsproducte bildet wie in der Hitze. Im Tageslicht wird es braun, aber nicht durch Licht allein. Durch Erhitzen wird es ohne Explosion zersetzt, indem seine gelbe Farbe, ohne zu dunkeln, in die des metallischen Silbers übergeht; die Zersetzungsproducte sind Silber, Silbernitrat, Stickstoff, Stickstoffoxyd und Stickstoffdioxyd. Silbernitrat und Stickstoffoxyd sind höchst wahrscheinlich secundäre Producte der Einwirkung von Stickstoffdioxyd auf unzersetztes Hyponitrit. Bei Zusatz von Kochsalzlösung zu überschüssigem Hyponitrit werden nur $^{25}/_{43}$ des Chlors durch das Hyponitrition ersetzt. Paal's Silbernitrithyponitrit, $Ag_2N_2O_3$, scheint nicht zu existiren. — Darstellung und Eigenschaften der Hyponitrite vom *Quecksilberoxyd und -oxydul*, vom *Cuprooxyd*, *Blei*, *Baryum*, *Strontium*, *Calcium* und *Kalium* sind bekannt. Cuprohyponitrit und Ray's basische Mercurinitrite konnten nicht erhalten werden. Die *Hyponitrosoacetate* von Maquenne wurden nachgeprüft, dem Calciumsalz davon die Formel $O.CH_3.Ca.O.N_2.OCH_3$, $Ca(OCH_3)_2.5H_2O$ beigelegt. — Die Lösung von untersalpetriger Säure reagirt saurer auf Lackmus als Kohlensäure, doch verschwindet die Rothfärbung beim Trocknen des Papiers. Die Säure zersetzt sich langsam in Stickstoffoxydul und Wasser,

reagirt in reinem Zustande weder auf Jodwasser noch auf Jodstärke, zersetzt im Ueberschuſs Silbercarbonat, -sulfat, -nitrat und -chlorid, aber nicht das Jodid, ist leicht oxydirbar, aber indifferent gegen Reductionsmittel. Anscheinend ist sie noch nicht frei von salpetriger Säure erhalten worden, denn ganz rein reagirt sie nach sorgfältiger Darstellung selbst nach einer Stunde nicht auf Jodstärke. Untersalpetrige Säure kann gravimetrisch als Silbersalz, maſsanalytisch durch Permanganat bestimmt werden. Thum's Permanganatmethode, bei der zum Schluſs Salpetersäure resultirt, ist ausgezeichnet; die falschen Werthe von Hantzsch, Sauer und Kirchner entspringen aus fehlerhaften Abänderungen dieser Methode. *Tl.*

G. de Bechi und A. Thibault. Darstellung von Natriumnitrit aus Natriumnitrat. [D. R.-P. Nr. 97018 [1]).] — Viele der bisher bekannten Methoden der Reduction von Natriumnitrat zu Natriumnitrit haben den Nachtheil, daſs bei ihnen lösliche fremde Stoffe in die Schmelze gelangen, deren Entfernung oft mit groſsen Schwierigkeiten verbunden ist. Dieser Nachtheil soll beim vorliegenden Verfahren dadurch beseitigt werden, daſs die Reduction des Nitrats durch kohlenoxydhaltige Gase, wie z. B. Generator- oder Gichtgase, in Gegenwart von Kalk bewirkt wird. Neben Nitrit entsteht hauptsächlich kohlensaurer Kalk, der nach dem Auslaugen der Schmelze leicht von der Nitritlösung getrennt werden kann. Ein kleiner Zusatz von Kohle zu der Nitrat-Kalkmischung beschleunigt die Reduction. *Op.*

Chemische Fabrik Grünau, Landshoff u. Meyer. Verfahren zur Darstellung von Alkalinitrit aus Alkalinitrat mittelst Eisenoxyduls. [D. R.-P. Nr. 97718 [2]).] — Es werden z. B. 1850 kg Natronsalpeter mit circa 2500 kg Eisenoxydul erhitzt, wobei eine Reaction im Sinne folgender Gleichung eintritt: $NaNO_3 + 3FeO = Fe_3O_4 + NaNO_2$. Ein Vorzug des Verfahrens ist, daſs in dem Reactionsproduct neben unlöslichen Eisensauerstoffverbindungen fast nur, durch Extraction leicht zu entfernendes Nitrit vorhanden ist. *Op.*

Vereinigte Chemische Fabriken zu Leopoldshall. Verfahren zur Darstellung von Alkalinitriten. [D. R.-P. Nr. 95385 [3]).] — Alkalinitrate werden mit Pyriten bei Gegenwart von Aetzalkalien erhitzt. Schwefel und Eisen des Pyrits oxydiren sich hierbei auf Kosten eines Theils des Sauerstoffs des Nitrats, welches zu Nitrit reducirt wird. *Op.*

[1]) Patentbl. 19, 359. — [2]) Daselbst, S. 473. — [3]) Daselbst, S. 141.

Otto Foerster. Bestimmung von Perchlorat im Chilisalpeter[1]). — Der Verfasser schlägt zur Beseitigung der bekannten Uebelstände bei der Bestimmung von Perchlorat im Chilisalpeter vor, 10 g davon mit 10 g chlorfreiem, entwässerten Natriumcarbonat in einer Platinschale oder in einem geräumigen Porcellantiegel zehn Minuten lang zu schmelzen. Die erkaltete Schmelze wird in überschüssiger Salpetersäure gelöst und das Gesammtchlor darin nach den üblichen Methoden bestimmt. In Mischungen von 10 g chlorfreiem Natriumsalpeter mit 0,5 g wasserfreiem Kaliumperchlorat wurden nach diesem Verfahren 99,94 Proc. des angewandten Perchlorats und ebenso wurde auch das Chlor von vorhandenen Chloriden bis zu 99,95 Proc. wiedergefunden, ein Beweis für die Brauchbarkeit der Methode. *Tl.*

N. Blattner und J. Brasseur. Eine Methode zur Bestimmung des Perchlorats in Kalium- und Natriumnitrat[2]). — Zunächst erfährt man den Gehalt an eventuell vorhandenem Chlornatrium durch eine gewöhnliche Chlorbestimmung. Dann mischt man 5 bis 10 g des zu untersuchenden Nitrats mit 8 bis 15 g reinem Kalk, schmilzt das Gemisch 15 Minuten lang in einen Platin- oder Porcellantiegel, löst die erkaltete Schmelze in chlorfreier, verdünnter Salpetersäure und bestimmt in der Lösung das Chlor. Aus der Differenz der beiden gefundenen Chlormengen läſst sich der Gehalt an Perchlorat berechnen. Die Methode liefert vorzügliche Resultate. *Tl.*

M. van Breukeleveen. Ueber den mikrochemischen Nachweis von Perchlorat im Chilisalpeter[3]). — Der schädliche Einfluſs von Perchlorat in Nährsalzen für Pflanzen macht eine schnelle Bestimmungsmethode desselben in käuflichem Chilisalpeter wünschenswerth. Hoogewerf und Behrens benutzen folgende Reaction: Wenn man zu einer auf den Objectträger eines Mikroskops gebrachten Perchloratlösung eine Spur Rubidiumchlorid fügt, so bilden sich sehr schwer lösliche Krystalle von Rubidiumperchlorat, welche sich durch einen Tropfen Permanganatlösung durch Absorption des Permanganats intensiv roth färben, während die umgebende Flüssigkeit fast farblos erscheint. Man erkennt so noch 1 Prom. Perchlorat in der Lösung. Die Anwesenheit von Natriumnitrat vermindert jedoch die Schärfe der Reaction, so daſs nur ein Gehalt bis zu 0,6 Proc. an Perchlorat erkannt werden kann. Um diesem Uebelstande abzuhelfen, entfernt der Verfasser die Hauptmenge

---

[1]) Chemikerzeit. 22, 357. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 19, 539; Chemikerzeit. 22, 589—590. — [3]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 17, 94—95.

des Natronsalpeters, indem er 10 g desselben in 10 ccm Wasser löst, die Lösung mit 50 ccm 95 proc. Alkohols zum Kochen erhitzt, erkalten läſst und das auskrystallisirte Natriumnitrat abfiltrirt. Das Filtrat wird dann zur Trockne eingedampft und der Rückstand in möglichst wenig Wasser aufgelöst. Diese Lösung, wie oben mit Rubidiumchlorid und Permanganat behandelt, läſst unter dem Mikroskop noch einen Gehalt von 0,2 Proc. Perchlorat ererkennen. *Tl.*

H. Fresenius und H. Bayerlein. Zum Nachweis des Perchlorats im Chilisalpeter [1]). — 10 bis 20 g des Salpeters werden in der gleichen Menge warmen Wassers gelöst und heiſs filtrirt. Vier bis sechs Tropfen des klaren Filtrats werden auf einem Objectträger mit ein paar Kryställchen Rubidiumchlorid versetzt und mit wenig Kaliumpermanganat weinroth gefärbt. Hierauf wird die Flüssigkeit mit einer kleinen Flamme so weit eingedunstet, bis sich am Rande etwa 4 mm breite Krystallkrusten bilden. Unter dem Mikroskop beobachtet man die Krystallisation und findet bei Anwesenheit von Perchlorat neben den farblosen Salpeterkrystallen tief rothviolette Krystalle von Rubidiumperchlorat in Form von schief abgestumpften Stäbchen, die oft sternförmig gruppirt sind, von an den beiden schmalen Seiten zugespitzten Rechtecken und zum weitaus gröſsten Theil in äuſserst charakteristischen Krystallskeletten. Sind nur ganz geringe Mengen von Perchlorat vorhanden, so muſs man die Flüssigkeit auf dem Objectträger ganz oder fast ganz zur Trockne bringen. Abbildungen erläutern die Krystallbildungen. Die Methode von Breukeleveen wird abfällig beurtheilt. *Hz.*

M. van Breukeleveen. Ueber den Nachweis des Perchlorats im Chilisalpeter [zur Abwehr] [2]). — Der Verfasser macht Fresenius und Bayerlein den Vorwurf, ihre Kritik nach einem Referat der Arbeit im Chem. Centralblatt gefällt zu haben, ohne die Originalarbeit zu kennen. *Tl.*

R. Selckmann. Methode zur Bestimmung von Perchlorat im Salpeter [3]). — Die Bestimmung des Perchlorats im Salpeter aus der Differenz in der Chlorbestimmung vor und nach dem Glühen der Substanz läſst sich am besten in folgender Weise ausführen: 5 oder 10 g Chilisalpeter von bekanntem Chlorgehalt werden in einem Porcellantiegel von 40 bis 50 ccm Gehalt mit

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 37, 501—504. — [2]) Chemikerzeit. 22, 962. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1898, S. 101—102.

der drei- bis vierfachen Menge Bleispänen unter Umrühren geschmolzen. Nach 10 bis 15 Minuten wird die Hitze bis zur dunklen Rothgluth des Tiegelbodens gesteigert, um sicher zu sein, dafs die gesammte Perchloratmenge zersetzt wird, was in ein bis zwei Minuten völlig erreicht ist. Die erkaltete Schmelze, die Alkalinitrit und -chlorid enthält, wird in heifsem Wasser aufgeweicht, die Flüssigkeit wird mit etwas Natriumbicarbonat oder chlorfreier Natronlauge versetzt und das Chlor gewichtsanalytisch bestimmt. *Hz.*

Fr. Freytag. Bestimmung des Perchlorats im Salpeter [1]). — In 5 bis 10 g des zu untersuchenden feingesiebten Salpeters wird nach Volhard eine Chlorbestimmung ausgeführt. In einer zweiten Probe wird das Perchlorat durch einfaches Erhitzen in Chlorid übergeführt und die Gesammtchlormenge ebenfalls nach Volhard bestimmt. Die Ueberführung in Chlorid geschieht in einem Porcellantiegel, worin 5 bis 10 g des Salpeters zunächst über kleiner Flamme geschmolzen werden; man vergröfsert die Flamme, bis eine mäfsige Sauerstoffentwickelung die Zersetzung des Perchlorats anzeigt und erhitzt noch etwa eine halbe Stunde, bis diese beendet ist. Die Schmelze wird in 300 ccm Wasser aufgelöst, mit 2 bis 3 ccm ausgekochter Salpetersäure ($s = 1{,}24$) 15 Minuten lang aufgekocht, um eventuell entstandenes Nitrit zu zerstören, und in der Flüssigkeit nach dem Abkühlen die Chlortitration vorgenommen. Da der Jodatgehalt in der Regel 0,01 Proc. nicht übersteigt, kann er vernachlässigt werden, im anderen Falle mufs er mittelst Natriumhyposulfit und Jodkalium festgestellt und die ihm äquivalente Menge an Chlorat bei der Perchloratberechnung in Abzug gebracht werden. Ein Zusatz von Mangansuperoxyd vor der Schmelze ist überflüssig und der nachherigen Filtration wegen zeitraubend. Die angeführten Belegsanalysen zeigen befriedigende Resultate. *Tl.*

C. Ahrens und P. Hett. Beitrag zur Bestimmung des Perchlorats im Chilisalpeter [2]). — Man verwandelt in einer Probe des Materials das Perchlorat durch Erhitzen in Chlorid und titrirt das Chlor nach Volhard. Hiervon bringt man das Chlor in Abzug, das in Form von Chloriden in der nicht erhitzten Probe vorhanden ist und das ebenfalls nach Volhard bestimmt wird. Damit bei der Erhitzung nicht Salzsäure entweicht, dampft man vorher die Lösung des Salpeters mit Soda ein. Die Zersetzung

[1]) Zeitschr. öffentl. Chem. 4, 321—323; Ref. Chem. Centr. **69**, I, 1203. — [2]) Zeitschr. öffentl. Chem. 4, 445—448.

unterstützt man durch Zusatz von Braunstein. Die salpetrige Säure, die beim Erhitzen aus dem Salpeter entsteht, zerstört man vor der Titration des Chlors, indem man die mit Salpetersäure angesäuerte Lösung der Schmelze mit Permanganatlösung bis zur bleibenden Röthung versetzt. Hierdurch wird zugleich das beim Erhitzen aus dem Jodat entstehende Jodid in Jodat zurück verwandelt. Die Verfasser geben genaue Vorschriften und Beleganalysen für die Methode. *Bdl.*

Nyssens. Rascher Nachweis von Perchlorat im Chilisalpeter [1]. — Der Verfasser hat gefunden, dafs im Chilisalpeter das Perchlorat als Kaliumsalz enthalten ist. Seine Methode beruht nun darauf, dafs beim Behandeln von Chilisalpeter mit einer gesättigten Lösung von Kaliumperchlorat derselbe sich auflöst, während das darin eventuell enthaltene Perchlorat zusammen mit organischen Substanzen ungelöst bleibt und durch Filtration von der Lösung getrennt werden kann; das Filter wird nochmals mit Kaliumperchloratlösung, dann mit 85 proc. Alkohol gewaschen und das Perchlorat nach bekannten Methoden bestimmt. *Tl.*

Frdr. Krüger und G. Berju. Ein Beitrag zur Giftwirkung des Chilisalpeters [2]. — Das im Chilisalpeter oft enthaltene Perchlorat wirkt wie ein äufserst heftiges Pflanzengift. Sehr geringe Mengen desselben hemmen schon die Entwickelung von Roggen- und Haferpflanzen, während etwas stärkere Dosen die jungen Pflanzen direct im Keime ersticken. Nach Versuchen der Verfasser sind jedoch die häufig beobachteten Drehungs- und Faltungserscheinungen der Blätter nicht allein der Wirkung des Perchlorats, sondern auch einer zu hohen Salpetergabe zuzuschreiben, während das eigentliche Characteristicum der Perchloratvergiftung darin besteht, dafs die jungen Blätter mit ihrer Spitze in der Scheide der vorhergehenden, nächst älteren Blätter stecken bleiben, der untere Theil derselben aber normal herausgeschoben wird, so dafs eine Schlinge entsteht. Die beobachteten Erscheinungen haben mit der durch den Pilz Rhynchosporium graminicola Heinsen hervorgerufenen Fleckenkrankheit nichts zu thun und sind einzig und allein aus der Vergiftung durch Perchlorat oder zu grofse Salpetergaben zu erklären. *Tl.*

Joseph W. England. Natriumphosphatlösung [3]. — Im Handel unterscheidet man „krystallisirtes“, „getrocknetes“ und

---

[1]) Bull. ass. Belg. chim. 1898, S. 187; Ref. N. Zeitschr. Rüb.-Zuckerind. 41, 205. — [2]) Centralbl. f. Bacter.- u. Parasitenk. II, 4, 674—683. — [3]) Amer. J. Pharm. 70, 303—306; Ref. Chem. Centr. 69, II, 374.

„gepulvertes" Natriumphosphat, je nach seinem Wassergehalt. Die Darstellung einer Natriumphosphatlösung nach dem Wescott'schen „Citratverfahren" geht nach folgender Gleichung vor sich: $3 Na_2HPO_4 . 12 H_2O + H_3C_6H_5O_7 . H_2O = 3 NaH_2PO_4 + Na_3C_6H_5O_7 + 37 H_2O$. Auf Grund klinischer Versuche, betreffend die Wirkung von Natriumcitrat oder Natriumnitrat in Phosphatlösungen in therapeutischer Beziehung, schlägt der Verfasser als Recept vor: gepulvertes Natriumphosphat, 50 proc. Phosphorsäure und Wasser in bestimmten Verhältnissen; nach der Gleichung $Na_2HPO_4 + H_3PO_4 = 2 NaH_2PO_4$ erhält man so eine klare Lösung, die mit Wasser in jedem Verhältnifs mischbar ist und salzigen Geschmack besitzt. Zum Schlufs finden sich Angaben über die zu verwendende Dosis und den chemischen Charakter der verschiedenen Natriumphosphatlösungen. *Tl.*

Brunner. Zur Prüfung des phosphorsauren Natriums auf Natriumcarbonat und über die Reaction des phosphorsauren Natriums gegen Phenolphtaleïn [1]). — Verfasser bemerkt, dafs es ihm nicht gelungen sei, trotzdem er länger als 10 Jahre sowohl technisches als auch reinstes $Na_2HPO_4 + 12 aq.$ im gröfsten Mafsstabe herstelle, ein Präparat zu bereiten, das ohne Einwirkung auf Phenolphtaleïn ist. Alle diesbezüglichen Versuche seinerseits führten zu einem negativen Ergebnifs. *Tr.*

Kalium. Rubidium.

Julius Diamant. Beitrag zur Kalibestimmung [2]). — Schon Mohr [3]) hat vorgeschlagen, die Mängel der Kalibestimmungen, die durch Wägen des Kaliumplatinchlorids entstehen, dadurch zu beseitigen, dafs man in diesem Salz eine Chlorbestimmung ausführt, indem man es vorher durch Natriumoxalat reducirt. Charles Fabre [4]) hat empfohlen, die Reduction mittelst Magnesiumpulver zu bewerkstelligen, und der Verfasser, der diese Methode geprüft hat, zur Reduction aber Zinkstaub verwendet, hält sie für sehr geeignet. Die Reduction mittelst Zinkstaub verläuft schon in der Kälte glatt und fast momentan, und es ist hierbei die Bildung von unlöslichem Magnesiumoxychlorid ausgeschlossen. Man reducirt eine Menge von etwa 0,5 g Kaliumplatinchlorid in einem Mefskolben zu 500 ccm aufgefüllt durch 1 g Zinkstaub, wobei das Farbloswerden der Flüssigkeit das Ende der Reaction anzeigt.

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 37, 740—741. — [2]) Chemikerzeit. 22, 99. — [3]) Zeitschr. anal. Chem. 13, 173. — [4]) JB. f. 1896, S. 2135.

250 ccm dieser sehr verdünnten Lösung wurden durch ein trockenes Filter filtrirt und Chlor darin titrimetrisch, z. B. nach Volhard, bestimmt. *Tl.*

A. L. Winton und H. J. Wheeler. Ueber die Lindo-Gladding-Methode zur Kalibestimmung[1]). — Vogel und Haefcke[2]) und früher schon Breyer und Schweitzer[3]) haben die Lindo-Gladding'sche Aenderung des alten Finkener'schen Verfahrens zur Bestimmung von Kalium als Kaliumplatinchlorid verworfen, hauptsächlich weil beim Waschen dieses Salzes mit halbgesättigter Ammoniumchloridlösung eine Umsetzung vor sich ginge, die zu niedrige Resultate veranlafste. Auf die Versuche von Payne hin wurde das Lindo-Gladding'sche Verfahren nicht aus Ungenauigkeit, sondern nur aus technischen Gründen eingestellt. Die Verfasser haben auf Anlafs der „Association amerikanischer Agricultur-Chemiker" das Verfahren nochmals geprüft, finden die Einwände von Breyer und Schweitzer unberechtigt und bezweifeln die nöthige Accuratesse bei den Versuchen dieser Forscher, da namentlich die Reinheitsprüfungen der verwendeten Reagentien fehlen. Zwei Jahre hindurch hätten zehn Chemiker der Association in verschiedenen Laboratorien nach dem Lindo-Gladding'schen Verfahren die besten Uebereinstimmungen erzielt. Finkener selbst habe festgestellt, dafs fein vertheiltes Kaliumplatinchlorid durch eine gesättigte Ammoniumchloridlösung bei 12° während einer Stunde nur bis zu 0,23 Proc. umgesetzt wird, bei der Lindo-Gladding'schen Methode handelt es sich aber um grobkörnigeres Kaliumplatinchlorid, welches im Goochtiegel nur wenige Minuten mit der Ammoniumchloridlösung in Berührung ist. Ob die Methode eine Vereinfachung sei, das könne die Association mit ihren vielen praktischen Erfahrungen besser beurtheilen; ferner seien die angeblichen Verunreinigungen von Calcium- und Magnesiumsulfat, da die Forscher keine Zahlen angäben, wohl nur in unwägbaren Mengen vorhanden. Uebrigens würden diese Verunreinigungen, falls als Chloride vorhanden, durch Waschen mit Alkohol, als Sulfate aber durch Waschen mit Ammoniumchloridlösung sicher entfernt. In den in den Vereinigten Staaten auf den Markt gebrachten Kalisalzen sei aufserdem nur äufserst wenig Calciumsulfat enthalten. Bezüglich der Einwände von Vogel und Haefcke verweisen die Verfasser auf frühere diesbezügliche Veröffentlichungen

[1]) Chem. News 77, 263—265, 275—276; Amer. Chem. Soc. J. 20, 597—609. — [2]) Landw. Vers.-Stat. 47, 97; JB. f. 1896, S. 2132. — [3]) Chemikerzeit. 16, 1720—1722; JB. f. 1893, S. 2110.

der Association, welche den beiden Forschern anscheinend unbekannt geblieben wären. *Tl.*

Albert Atterberg. Die Kalibestimmungsmethoden und die besten Fällungsmittel des Platins [1]). — Nach einer kritischen Besprechung der üblichen Methoden empfiehlt Verfasser die Methode von Corenwinder-Contamine, mit der Abänderung von Villiers-Borg. Man reducirt danach das abgeschiedene Kaliumplatinchlorid bei gelinder Wärme in sehr schwach salzsaurer Lösung durch Magnesiumband, wäscht das ausgeschiedene Platin gründlich durch Erwärmen mit Salzsäure, glüht und multiplicirt das erhaltene Gewicht mit 0,481. — Von den Titrirmethoden, die von Mohr stammen und alle auf der Abscheidung des Kaliums als Kaliumplatinchlorid, Reduction desselben zu Platin und Titration des Chlors mittelst Silbersalz beruhen, ist die Stolba'sche Reduction des Kaliumplatinchlorids durch metallisches Silber nicht zu empfehlen, da der Proceſs nicht quantitativ nach der Gleichung: $K_2PtCl_6 + 4\,Ag = 4\,AgCl + Pt + 2\,KCl$ verläuft, sondern noch Nebenreactionen, z. B.: $2\,KCl + 2\,Ag + O = 2\,AgCl + K_2O$, stattfinden. Besser ist der Vorschlag von Koninck, das Platinsalz durch Calciumformiat in der Wärme zu reduciren, zu filtriren und im Filtrat das Chlor zu titriren. Die Methode Diamant's, die Reduction mittelst Zinkstaub auszuführen, erlaubt zwar schnelles Arbeiten, da aber das reducirte Platin von dem überschüssigen Zinkstaub schwer zu trennen ist, wird sie zu kostspielig und ist deshalb nicht zu empfehlen. Es bleiben also als empfehlenswertheste Methoden die Gewichtsmethode von Villiers-Borg und die Titrirmethode von Koninck. — *Das Abscheiden des Kalis aus Eisen und Thonerde enthaltenden Lösungen* geschieht durch Versetzen der betreffenden Lösungen mit einer hinreichenden Menge Citronensäure, Eindampfen mit Platinchlorid zur Trockne und Aufnahme des Rückstandes mit Alkohol; die Flüssigkeit läſst sich gut filtriren, das Filtrat enthält die in Alkohol leicht löslichen Citrate von Eisen und Aluminium. — *Einwirkung verschiedener Reductions- und Fällungsmittel auf die Platinlösungen.* Amorpher Phosphor reducirt Platinlösungen nicht, Natriumhypophosphit nur zu Chlorür; Schwefelblumen fällen in der Hitze langsam und unvollständig, Thioessigsäure fällt in der Hitze einen sehr voluminösen Niederschlag quantitativ aus, ist daher zur Fällung nur höchst geringer Platinmengen zu empfehlen. Ebenso ist Cadmiumpulver ein gutes Reductionsmittel. Natrium-

[1]) Chemikerzeit. 22, 522—523 u. 538—539.

amalgam liefert ein schmieriges Platinamalgam, mit Quecksilber jedoch kann man in der Hitze eine quantitative, brauchbare Fällung von metallischem Platin erzielen, während das Quecksilber dabei ganz zu Sublimat oxydirt wird. *Tl.*

C. C. Moore. Ueber die Bestimmung des Kalis ohne vorherige Entfernung von Eisen, Calcium etc.[1]). — Um eine Ausfällung von Eisen, Calcium u. s. w. zu vermeiden, schlägt der Verfasser bei der Kalibestimmung mittelst Platinchlorid eine Waschung des Kaliumplatinchlorids durch salzsäurehaltigen Alkohol vor, welcher leicht in etwa $2^1/_3$ Normalstärke durch Einleiten von trockenem, gasförmigem Chlorwasserstoff in 90 proc. Alkohol erhalten wird. Man dampft die zu untersuchende Lösung nach Zusatz einer gerade ausreichenden Menge Platinchlorid fast zur Trockne, läfst mit 15 bis 25 ccm der alkoholischen Salzsäure zwei bis drei Minuten unter Umrühren stehen, filtrirt und wäscht mit gleichem Alkohol, dann mit 20 proc. Lindo'scher Ammoniumchloridlösung und endlich mit 85 proc. reinen Alkohol nach. Etwa vorhandene Ammoniumsalze entfernt man vorher zweckmäfsig durch salpetrige Säure, während die Anwesenheit anderer Salze die Fällung begünstigt. *Tl.*

M. Passon. Ein Beitrag zur chemischen Bodenuntersuchung[2]). — Von der Acidität des Wurzelsaftes ausgehend, den er in einer gröfseren Reihe von Pflanzen bestimmt, hat Dyer[3]) eine Methode zur Analyse der Bodenarten vorgeschlagen, welche der Verfasser mit einigen Aenderungen zur Annahme empfiehlt. Die Arbeitsweise ist folgende: 600 ccm einer 2 proc. Citronensäurelösung läfst man auf 120 g Erde eine halbe Stunde lang einwirken, wobei die Hauptmenge der Kohlensäure entweicht, dann wird im Wagner-schen Rotirapparat eine weitere halbe Stunde geschüttelt und filtrirt. Im Filtrat wird die Phosphorsäure nach bekannten Methoden bestimmt, zur Kalibestimmung werden 100 ccm desselben im 250 ccm-Kolben mit Phenolphtaleïn und concentrirter heifser Barytlauge bis zur starken Rothfärbung versetzt, wobei neben etwaiger Schwefelsäure ein grofser Theil der Citronensäure ausfällt. Der überschüssige Baryt wird mit Ammoniumcarbonat entfernt, man prüft mit Ammoniumoxalat nach, füllt zur Marke auf, dampft davon 100 ccm, entsprechend 8 g Erde, in einer Platinschale ein, trocknet eine Stunde bei 200° und verascht den Rest der nicht gefällten Citronensäure. Die abgeschiedene mürbe

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 20, 340—343. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1898, S. 777—781. — [3]) Biedermann, Centralbl. f. Agric.-Chem. 23, 799; JB. f. 1894, S. 2466.

Kohle wird zerrieben, mit Salzsäure aufgekocht, eingedampft und stark geglüht. Der mit heifsem Wasser aufgenommene Rückstand wird filtrirt, mit Salzsäure angesäuert und mit Platinchlorid nach der bekannten Methode ausgefällt. Der Verfasser führt Beleganalysen mit Material von bekannter Zusammensetzung an. Interessant war, dafs ein Material von einem Gesammtgehalt von 0,247 Proc. P_2O_5 und 0,454 Proc. K_2O nach dieser Methode, welche der lösenden Wirkung des Wurzelsaftes entspricht, nur 0,076 Proc. P_2O_5 und 0,101 Proc. K_2O an die Citronensäurelösung abgiebt, was also nur 30 Proc. der Phosphorsäure und 22 Proc. des Kalis vom Gesammtgehalt entspricht. Den Kalkgehalt kann man durch eine directe Fällung der siedenden Citronensäurelösung mittelst Ammoniumoxalat bestimmen. In besonders kalkreichen Erden reicht eine 2 proc. Citronensäurelösung zur Auflösung der Gesammtmenge des Kalkes nicht aus, da sie schon abgesättigt ist, wenn noch viel Kalk in der Erde vorhanden ist; man mufs in diesem Falle zur Bestimmung des Gesammtkalkes schreiten, wozu der Verfasser folgende Arbeitsweise vorschlägt. Lösen von kleineren Mengen der Erde in einer je nachdem stärkeren oder schwächeren wässerigen Salzsäure von bekanntem Gehalt an HCl, Filtriren, Aufkochen zur Vertreibung der Kohlensäure und Zurücktitriren mit Normalnatronlauge. *Tl.*

Wilhelm Meyerhoffer. Verfahren zum Extrahiren von Chlorkalium oder Kaliumsulfat aus natürlichen Mineralien oder sonstigen diese Salze enthaltenden Gemischen. [D. R.-P. Nr. 98344][1]). — Das bereits patentirte Verfahren[2]) zur Reinigung des natürlich vorkommenden Carnallits, welches auf der Thatsache der relativ grofsen Löslichkeit von Chlorkalium in der Chlormagnesiumhexahydratschmelze und der gleichzeitigen fast völligen Unlöslichkeit der gewöhnlichen Begleiter von Chlorkalium wie Chlornatrium und Magnesiumsulfat in eben derselben Schmelze beruht, läfst sich auch ohne Weiteres zur Extrahirung von Chlorkalium anwenden, sei es nun, dafs es sich darum handelt, das Chlorkalium selbst zu gewinnen, oder auch darum, den vorliegenden Körper von dem Chlorkalium zu befreien. Zu diesem Zweck wird der betreffende chlorkaliumhaltige Körper, der ein natürlich vorkommendes Material oder bereits das Product einer fabrikatorischen Bearbeitung sein kann, mit jener Menge von Chlormagnesiumhexahydrat beschickt, welche bei der angewendeten Temperatur auf Grund der im Hauptpatent[2]) mitgetheilten Löslichkeitsdaten das gesammte Chlor-

[1]) Patentbl. 19, 563. — [2]) JB. f. 1897, S. 783.

kalium aufzulösen im Stande ist. Die Schmelze wird von dem zurückgebliebenen ungelösten, chlorkaliumfreien Rest getrennt und kann, wie im Hauptpatent angegeben, auf Carnallit bezw. Chlorkalium verarbeitet werden. — Das Verfahren des Hauptpatentes läfst sich auch auf die Extrahirung von Kaliumsulfat anwenden, da dieses mit der Chlormagnesiumhexahydratschmelze in Berührung gebracht, in sich lösendes Chlorkalium und unlösliches Magnesiumsulfat zerfällt. *Op.*

Wilhelm Meyerhoffer. Verfahren zur Darstellung von Chlorkalium und Chlormagnesium aus Carnallit. [D. R.-P.Nr. 99957] [1]). — Die Erweiterung des im Hauptpatente angegebenen Verfahrens zur Darstellung von Chlorkalium und Chlormagnesiumhexahydrat aus Carnallit ist dadurch gekennzeichnet, dafs die beim Zerfall des Carnallits entstehende Schmelze nicht nothwendig 6 Mol. Wasser auf 1 Mol. Magnesiumchlorid enthalten mufs, sondern auch wasserärmer (bis 2 Mol. Wasser) oder auch wasserreicher (bis 9 Mol. Wasser auf 1 Mol. Magnesiumchlorid) sein kann, einerlei auf welchem Wege dieser Wassergehalt in der Schmelze erzielt worden ist. Man kann daher beispielsweise von einem Carnallit ausgehen, dem 1 Mol. Wasser entzogen ist ($MgCl_2 . KCl . 5 H_2O$); dieser wird schon bei ca. 155° zu einem Gemenge von festem Chlorkalium neben Schmelze zerfallen, die irgendwie vom Chlorkalium getrennt werden kann. *Op.*

L. Holan. Der neue Sprengstoff „Promethee“ [2]). — Th. Jewler ist der Erfinder dieses Sprengstoffs, welcher aus einem festen und einem flüssigen Körper besteht. Der feste besteht aus einer Mischung von 56 Proc. Kaliumchlorat, 20 Proc. Mangansuperoxyd, 24 Proc. FeO_3 oder 76 Proc. Kaliumchlorat mit 24 Proc. FeO_3 oder 80 Proc. Kaliumchlorat mit 20 Proc. Mangansuperoxyd. Der flüssige Stoff besteht aus wechselnden Mengen Petroleum, Terpentinöl und Bittermandelöl und wird in Metallflaschen aufbewahrt. Patronen aus porösem Papier werden mit dem festen Stoff gefüllt, kurz vor dem Gebrauch mit dem Oelgemisch durchtränkt, was etwa 15 Minuten dauert, und bestehen dann zu $^3/_4$ aus festem und $^1/_4$ aus flüssigen Stoff. Die Wirkung des Sprengstoffes, der nur durch Schlag oder Sprengkapsel zur Explosion gebracht werden kann, entzündet aber ruhig mit leuchtender Flamme abbrennt, soll der des Dynamits gleichkommen. *Tl.*

---

[1]) Patentbl. **19**, 885, Zusatz zu Nr. 91906; JB. f. 1897, S. 783. — [2]) Oesterr. Zeitschr. Berg- u. Hüttenw. **46**, 453—454; Ref. Chem. Centr. **69**, II, 520—521.

W. Colebrook Reynolds. Chemische Eigenschaften von concentrirten Lösungen gewisser Salze [1]. — *Theil I. Kaliumcarbonat.* Der Verfasser hat eine Reihe von Metalldoppelsalzen mit Kaliumcarbonat in gut ausgebildeten Krystallen erhalten. Es sind dies die Salze $CuK_2(CO_3)_2$, $CuK_2(CO_3)_2 . H_2O$, $CuK_2(CO_3)_2 . 4H_2O$, $MnK_2(CO_3)_2 . 4H_2O$, $FeK_2(CO_3)_2 . 4H_2O$, $CaK_2(CO_3)_2$, $Bi_2OK_4(CO_3)_4 . H_2O$, $CoK_2(CO_3)_2 . 4H_2O$, $NiK_2(CO_3)_2 . 4H_2O$, $MgK_2(CO_3)_2 . 4H_2O$, $AgKCO_3$. Sie entstehen auf Zusatz der betreffenden Chloride, Nitrate oder namentlich Acetate zu einer sehr concentrirten Lösung von Kaliumcarbonat vom specifischen Gewicht 1,55 durch Verdunsten, während bei Anwendung verdünnter Lösungen die normalen oder basischen Carbonate ausfallen würden. Die Salze werden durch reines Wasser zersetzt. — *Theil II. Kaliumdoppelsalze der Bernsteinsäure* [2]. Dieselben entstehen ganz analog den eben beschriebenen Doppelcarbonaten auf Zusatz der betreffenden Metallsalze zu der concentrirten Lösung von bernsteinsaurem Kalium und unter denselben Erscheinungen. *Tl.*

R. F. Weinland und J. Alfa. Ueber ein Fluorsulfat und ein Fluorphosphat des Kaliums bezw. Rubidiums [3]. — In Gemeinschaft mit O. Lauenstein hat der eine der Verfasser beobachtet, dafs sich der Sauerstoff in den Jodaten durch Fluor ersetzen läfst [4]. Ebenso können Sauerstoffatome bezw. Hydroxylgruppen in einigen sauren Sulfaten und Phosphaten durch Fluor ersetzt werden, wenn man Fluorwasserstoffsäure auf die betreffenden Sulfate oder Phosphate einwirken läfst. — A. *Fluorsulfate*: *Trikaliumdifluordisulfat*, $S_2O_7Fl_2HK_3 . H_2O$, krystallisirt in guter Ausbeute aus einer Lösung von neutralem oder saurem Kaliumsulfat in 40 proc. Fluorwasserstoffsäure beim Concentriren bei mäfsig warmer Temperatur aus und kann in concentrirter Flufssäure umkrystallisirt werden. Es bildet farblose, bis 2 cm lange flache Prismen mit schrägen Endflächen, ist im trockenen Zustand ziemlich beständig, greift jedoch bei längerer Berührung Glas an und trübt sich in feuchter Luft. Beim Erhitzen schmilzt es und verflüchtigt der Reihe nach Wasser, Fluorwasserstoffsäure und Schwefelsäure unter Zurücklassung von Kaliumsulfat. In Wasser ist es leicht löslich, kann aber aus der Lösung durch Concentriren nicht wieder erhalten werden. Durch Erhitzen mit Schwefelsäure wird es unter Entwickelung von Fluorwasserstoff zersetzt. Mit

[1] Chem. Soc. J. 73, 262—267; Chem. News 77, 126. — [2] Chem. Soc. J. 73, 701—703; Chem. News 78, 250. — [3] Ber. 31, 123—126. — [4] Ber. 30, 866.

Bleioxyd erhitzt, verliert das Salz den gröfsten Theil seines Wassers bei 105°, den Rest bei 190°. Die Verfasser geben dem Salz die Constitutionsformel I, abgeleitet aus der hypothetischen Verbindung II,

$$\text{I.}\quad \begin{array}{ccccc} & \text{Fl} & & \text{Fl} & \\ & | & & | & \\ O= & S & -O- & S & =O \\ & \| & & \diagup\;\diagdown & \\ & (OK)_2 & & (OK)(OH) & \end{array} \qquad\qquad \text{II.}\quad \begin{array}{ccccc} O= & S & -O- & S & =O \\ & ||| & & ||| & \\ & (OH)_3 & & (OH)_3, & \end{array}$$

welche das von 2 Mol. des aus 1 Mol. SO_3 und 2 Mol. H_2O entstandenen Schwefelsäurehydrats $OS(OH)_4$ darstellt. — *Trirubidiumdifluordisulfat*, $S_2O_7Fl_2HRb_3 . H_2O$, entspricht in Bildung, Form und Eigenschaften ganz dem Kaliumsalz. — Ein analoges *Cäsiumsalz* scheint zu existiren. — B. *Fluorphosphate*: *Monokaliummonofluorphosphat*, $PO_3FlHK . H_2O$, erhält man in geringer Ausbeute beim Lösen des Trockenrückstandes einer Lösung von gleichen Molekülen Trikaliumphosphat und Kaliumhydroxyd in 40 proc. Fluorwasserstoffsäure durch vorsichtiges Concentriren. Es bildet farblose, glänzende, dicke, quadratische Tafeln, von mehr als 0,5 cm Seitenlänge. In trockener Luft beständig, greift es Glas doch allmählich an und trübt sich in feuchter Luft unter Austritt von Fluorwasserstoff. Beim Schmelzen entweichen Wasser, Fluorwasserstoffsäure und Schwefelsäure, und es hinterbleibt Kaliumphosphat. Beim Lösen in Wasser zersetzt es sich. Ein ganz analoges *Rubidiumsalz* wurde dargestellt. Mit der Theorie gut übereinstimmende Analysen sind angeführt. Als Constitutionsformel geben die Verfasser $O = P(OH)_2Fl . H_2O$. *Tl.*

O. Loew. Zur Frage der Vertretbarkeit von Kaliumsalzen durch Rubidiumsalze [1]). — Während bei phanerogamen Pflanzen der Versuch, Rubidiumsalze anstatt der Kaliumsalze in die Pflanze einzuführen, mifslingt, weil dieselbe dabei abstirbt, so ist eine solche Vertretbarkeit bei niederen Pflanzen, z. B. bei Pilzen, die keine Stärke zu transportiren haben, möglich; es gelingt sogar ein Ersatz durch Cäsiumsalze. Es verhalten sich jedoch dabei die verschiedenen Rubidiumsalze verschieden, und ebenso ist die Nährlösung nicht ohne Einflufs. Der Verfasser hat Versuche mit Bacterium coli, Bacillus pyocyaneus und Bacillus anthracis in Nährlösungen von 2 Proc. Glycerin, von 0,5 Proc. Asparagin, von 0,1 Proc. Diammoniumphosphat und von 0,02 Proc. Magnesiumphosphat, jede mit je 0,75 Proc. äufserst reiner Tartrate von Kalium, Rubidium und Natrium, angestellt. Um den eventuellen Einflufs des Glases auszuschalten, wurden die aus bestem Thüringer-

---

[1]) Bot. Centralbl. 74, 202—205.

glas bestehenden Apparate vorher mit heifser Salzsäure ausgewaschen. Nach dreitägigem Stehen im Brutkasten bei 36° zeigte sich, dafs das Natriumtartrat tödtend auf die Pilze gewirkt hatte, während dieselben unter dem Einflufs von Kalium- und Rubidiumtartrat verschieden gut gediehen. Die Versuche bestätigen Günther's Ansicht[1]), dafs Unterschiede in der Verwendbarkeit von Rubidiumsalzen bei verschiedenen Pilzen existiren, welche indessen geringer werden, wenn der Magnesiumgehalt der Nährlösung erhöht wird. *Tl.*

Lithium. Thallium.

Guntz. Ueber die Darstellung des metallischen Lithiums[2]). Ueber die elektrolytische Darstellungsmethode ist schon früher[3]) berichtet worden. *Tl.*

Henri Moissan. Darstellung von Lithium-Ammonium, von Calcium-Ammonium und von den Amiden des Lithiums und Calciums[4]). — Aehnlich wie auf Kalium und Natrium wirkt verflüssigtes Ammoniak bei — 50° auf Lithium und Calcium ein, unter Bildung einer intensiv blau gefärbten Lösung mit goldfarbigem Reflex. Zur Untersuchung der Bildungsverhältnisse wurden die Metalle mit vollkommen glänzender Oberfläche in U-förmige Röhren gebracht, deren eines Ende ausgezogen war, während das umgebogene mit einem Ammoniakentwickelungsapparat in Verbindung stand. Mit Hülfe eines T-Rohrs mit vier Ableitungen konnte das sehr gut getrocknete Ammoniak zugleich in alle vier Apparate strömen, welche wieder durch geeignete Anordnung von — 75° bis auf + 100° erhitzt werden konnten. Man fand, dafs Ammoniak bei gewöhnlichem Luftdruck einwirkt auf Lithium bei + 70° unter Verflüssigung, auf Calcium bei + 20° ohne Verflüssigung, auf Kalium bei — 2° unter Verflüssigung und ebenso auf Natrium bei — 20°. Auch die umgekehrten Versuche wurden ausgeführt, indem man die Metallammoniumverbindungen mittelst flüssigen Ammoniaks darstellte und dann die Temperatur steigen liefs, wobei die obigen Temperaturen die Zersetzungspunkte der Producte im Ammoniakstrom darstellten. Nach der anderen Seite hin konnte festgestellt werden, dafs bei gewöhnlichem Luftdruck festes Ammoniak von — 80° die Metalle nicht angreift, während dies sofort wieder geschieht, wenn das Ammoniak schmilzt. —

---

[1]) Dissertat. Erlangen 1897. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1898, S. 158—159. — [3]) JB. f. 1893, S. 453. — [4]) Compt. rend. 127, 685—692, 693, 794.

Lithiumammonium, NH_3Li. Beim Ueberleiten von Ammoniak über blankes Lithium verflüssigt sich dieses unter beträchtlicher Wärmeentwickelung und nimmt eine goldige Farbe an. Wenn die Absorption nachläfst, erhitzt man sehr schnell auf 70°, um die Bildung von Amid zu vermeiden, die vornehmlich zwischen 65 und 70° eintritt; dabei verflüchtigt sich das überschüssige Ammoniak, und es hinterbleibt ein fester, goldfarbiger Körper, der an der Luft selbstentzündlich ist. Bei Anwendung von flüssigem Ammoniak wird die anfangs tiefblaue Farbe der Flüssigkeit undurchsichtig, und das Product nimmt nach 24 Stunden unter Atmosphärendruck eine anscheinend constante Zusammensetzung, $(NH_3)_3.Li$ oder $NH_3.Li + 2NH_3$, an. Mit Wasser zersetzt sich das Lithiumammonium nach der Gleichung $NH_3.Li + H_2O = LiOH + NH_3 + H$. In flüssigem Ammoniak ist es weniger löslich als die Natriumverbindung. Das Lithiumammonium verwandelt sich bei gewöhnlicher Temperatur allmählich, zwischen 65 und 80° schneller, in glänzende, durchscheinende Krystalle von Lithiumamid, welche in flüssigem Ammoniak fast gar nicht löslich sind. Beim Erhitzen von festem, krystallisirten Lithiumammonium auf 50 bis 60° im Vacuum erhält man unter Ammoniakentwickelung krystallisirtes Lithium, während derselbe Versuch bei gewöhnlicher Temperatur ein Gemisch von metallischem Lithium und Lithiumamid liefert. — *Calciumammonium* entsteht beim Ueberleiten von Ammoniak über krystallisirtes Calcium bei gewöhnlicher Temperatur unter bedeutender Wärmeentwickelung als gelbgoldige, an der Luft selbstentzündliche Masse. In flüssigem Ammoniak ist es wenig löslich, liefert aber damit eine pastenförmige Masse. Bei gewöhnlicher Temperatur geht es allmählich unter Ammoniak- und Wasserstoffentwickelung in durchscheinende Krystalle von Calciumamid, $(NH_2)_2.Ca$, über. Die Zusammensetzung der Verbindung scheint der Formel $(NH_3)_4.Ca$ zu entsprechen. *Tl.*

Moissan theilt im Anschlufs an die vorliegende Arbeit eine briefliche Notiz von Guntz an ihn mit, nach welcher derselbe gleichfalls Lithium- und Calciumammonium dargestellt hat. *Tl.*

Guntz. Ueber die Bildungswärme des Lithiumcarbids[1]). — Zur Bestimmung der Bildungswärme des Lithiumcarbids mifst der Verfasser die beim Lösen desselben in Wasser frei werdende Wärmemenge und berechnet daraus den gesuchten Factor. Die thermische Gleichung lautet C_2Li_2 (fest) + n H_2O (flüssig) = 2 LiOH (gelöst) + C_2H_2 (gasförmig) . . . . . + 37,10 Cal.,

[1]) Compt. rend. **126**, 1866—1868.

woraus durch Umrechnung folgt: C_2 (Diamant) + Li_2 (fest) = C_2Li_2 (fest) . . . . . + 11,3 Cal. Der gefundene Werth ist im Vergleich zu den entsprechenden von Calcium- und Natriumcarbid beträchtlich und erklärt die leichte Bildungsweise des Lithiumcarbids. Zur Darstellung von Lithiumcarbid erhitzt man gleiche Theile von Kohlenstoff und metallischem Lithium in einem Eisenschiffchen, welches sich in einer Glasröhre befindet, wobei diese wieder in eine evacuirte Porcellanröhre placirt ist, eine halbe Stunde lang zur Dunkelrothgluth. Bei Anwendung von Zuckerkohle erhitzen sich die Producte zum Weifsglühen und Li H bildet sich nebenher, was bei Verwendung von Graphit, von Kohlenstiften zu elektrischen Bogenlampen oder von Diamant vermieden wird. Die Anordnung der doppelten Röhren bei der Darstellung geschieht, um ein Springen des Porcellanrohres zu verhindern, das durch Lithiumdampf stark angegriffen wird. — Lithiumcarbid mit Lithiumchlorid oder mit dem Gemisch Li Cl + K Cl erhitzt, zersetzt sich in Li_2Cl und Kohlenstoff, bei höherer Temperatur dissociirt Li_2Cl in Li Cl und Li, und dies Lithium reagirt wieder mit dem abgeschiedenen Kohlenstoff unter Rückbildung von Li_2C_2; es scheint also hier ein Gleichgewichtszustand zu bestehen. Die Umkehrbarkeit der Reaction erklärt die Unbrauchbarkeit einer Kohlenelektrode als negativer Pol bei der Elektrolyse von Lithiumchlorid. *Tl.*

J. Bonnefoi. Ueber die ammoniakalischen Lithiumchloride[1]. — Der Verfasser hat schon früher[2] erwähnt, dafs Haloidsalze des Lithiums mit Ammoniak und mit Methylamin Verbindungen eingehen können, und theilt neu mit, dafs ihm die Darstellung der vier Verbindungen $LiCl.NH_3$, $LiCl.2NH_3$, $LiCl.3NH_3$, $LiCl.4NH_3$ gelungen sei. Sie bilden sich alle durch Ueberleiten von Ammoniak über festes Chlorlithium bei verschiedenen Temperaturen. So entsteht $LiCl.NH_3$ bei Temperaturen über 85° nach der thermischen Gleichung: Li Cl (fest) + NH_3 (gasförmig) = $LiCl.NH_3$ (fest) + ... 11,842 Cal.; Chapeyron findet den annähernd gleichen Werth von 11,869 Cal. als Bildungswärme. Die Werthe sind aus einer Lösungswärme von 5,385 Cal. berechnet. — Bei der Absorption von Ammoniak durch Lithiumchlorid zwischen 60 und 85° entsteht $LiCl.2NH_3$ mit einer Bildungswärme von 23,359 Cal., die Fixirung des zweiten Moleküls Ammoniak liefert also eine Wärmemenge von 11,517 Cal. — $LiCl.3NH_3$ entsteht

---

[1]) Compt. rend. 127, 367—369. — [2]) Daselbst 124, 771; JB. f. 1897, S. 755.

bei Temperaturen von 20 bis 60° unter Freiwerden einer Wärmemenge von 34,456 Cal., das sind 11,097 Cal. für die Aufnahme des dritten Ammoniakmoleküls. — Die gesättigte Verbindung $LiCl.4NH_3$ entsteht unterhalb 13° bei einer Bildungswärme von 43,335 Cal., entsprechend 8,879 Cal. für die Aufnahme des letzten Moleküls Ammoniak. Es ergiebt sich, dafs bei der Aufnahme der einzelnen Ammoniakmoleküle die Bildungswärme jedes neuen Productes sich vermindert, wie die Zahlen 11,843, 11,517, 11,097 und 8,879 beweisen. Zugleich vermindert sich die Stabilität der Verbindungen, während ihre Dampftension vergröfsert wird. *Tl.*

J. Bonnefoi. Ueber die Verbindungen des Lithiumchlorids mit Methylamin[1]. — Auch Methylamin wird von reinem, wasserfreien Lithiumchlorid absorbirt. Es ist jedoch nothwendig, um übereinstimmende Resultate zu erhalten, sehr poröses und voluminöses Chlorlithium mit Methylamin zu sättigen und den Ueberschufs desselben durch Erhitzen im Stickstoffstrom zu entfernen. Der Verfasser erhielt so die drei Verbindungen: $LiCl.(CH_3.NH_2)$, $LiCl.2(CH_3.NH_2)$ und $LiCl.3(CH_3.NH_2)$. Die Lösungswärme von $CH_3.NH_2$ in 2 Liter Wasser betrug 12,05 Cal., eine Zahl, die zur Berechnung der späteren Resultate verwendet wurde. — $LiCl(CH_3.NH_2)$ entstand als weifse, poröse Masse oberhalb 65° nach der thermischen Gleichung: LiCl (fest) + $CH_3.NH_2$ (gasförmig) = $LiCl(CH_3.NH_2)$ fest + ... 13,82 Cal. — Zwischen 40 und 65° entsteht $LiCl.2(CH_3.NH_2)$ mit einer Bildungswärme von 25,88 Cal. — Endlich $LiCl.3(CH_3.NH_2)$ bildet sich unter 40°, und seine Bildungswärme beträgt 36,69 Cal. — Also auch hier wird die Zunahme der Bildungswärme bei Fixirung eines neuen Moleküls Methylamin jedesmal geringer, wie die Zahlen 13,82, 12,06 und 10,81 beweisen. Aus den beiden vorliegenden Arbeiten ergiebt sich die Anwendbarkeit der Chapeyron'schen Formel auf die Dissociation der beschriebenen Verbindungen, nur müssen die Messungen äufserst sorgfältig geschehen, die Temperaturen sehr constant gehalten, und die Versuche mehrere Tage dauernd durchgeführt werden. *Tl.*

Josef Loczka. Ueber das Verhalten des Thalliums in sauren Lösungen gegenüber Schwefelwasserstoff in Gegenwart von Arsen, Antimon und Zinn[2]. — Während Thallium aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff im Allgemeinen nicht gefällt wird, findet dies doch statt, wenn Arsen, Antimon oder Zinn zu-

[1]) Compt. rend. 127, 516—519. — [2]) Magyar Chemiai Folyóirat 3. Sep. v. Verf. u. Ref. Chem. Centr. 69, I, 657.

gegen sind, indem die erhaltenen Niederschläge Thallium um so mehr enthalten, je weniger sauer die Lösungen waren. Die Arsenverbindung ist schon von Punning und von Adriaansz studirt worden, hat die Zusammensetzung $TlAsS_2$ und findet sich in der Natur krystallisirt als Lorandit am Realgar von Alchar in Macedonien. Versuche zur Reindarstellung der Sulfosalze sind im Gange. *Tl.*

Beryllium. Magnesium.

P. Lebeau. Darstellung des Berylliums durch Elektrolyse[1]). — Nach Warren[2]) gelingt es, Beryllium im Grofsen herzustellen durch Elektrolyse des Bromürs bei Anwendung eines Stromes von 8 Amp. und 12 Volt. Das verwendete Bromid mufs jedenfalls unrein gewesen sein, da Verfasser nachgewiesen hat, dafs die geschmolzenen Halogenverbindungen des Berylliums den Strom nicht leiten. Verfasser versuchte die Anwendung von Doppelfluoriden des Berylliums. Das rein hergestellte Berylliumfluorid schmilzt sehr leicht, leitet aber auch nicht den Strom; es wird aber zu einem Leiter bei Zusatz von Natrium- oder Kaliumfluorid. Bei starkem Strome wird das bei 350° schmelzende $BeF.2NaF$ verwendet; dasselbe wird durch Lösen der berechneten Mengen von Berylliumhydrat und Soda in Fluorwasserstoffsäure und Eindampfen der Lösung hergestellt. Bei schwachem Strome wurde das $BeF.NaF$ verwendet, welches bei schwacher Rothgluth schmilzt. Die vorher im Platintiegel getrocknete Substanz kann im Glasgefäfse aufbewahrt werden. Die Elektrolyse erfolgt im Nickeltiegel, welcher als negativer Pol dient, während als positiver Pol ein Stäbchen Graphitkohle angewendet wird. Man erhält das Berylliummetall in Form von weifsen, glänzenden Krystallen. Berylliumlegirungen können hergestellt werden, wenn die Elektrolyse im Kohlentiegel vorgenommen wird bei Verwendung von geschmolzenen Metallen. *Dz.*

P. Lebeau. Ueber die industrielle Behandlung des Smaragds im elektrischen Ofen[3]). — Eine vollständige Reduction des Smaragds im elektrischen Ofen kann erreicht werden, indem man die Erhitzung genügend lange andauern läfst. Werden 100 kg Smaragd mit 50 kg gepulverter Kohle im elektrischen Ofen mit einem Strome von 1500 Amp. erhitzt, so enthält die gebildete, untere, mehrere Centimeter dicke Schicht viel freies Silicium und wenig Beryllium. Wird an Stelle der Kohle Calciumcarbid zugesetzt,

[1]) Compt. rend. 126, 744—746. — [2]) JB. f. 1895, S. 750. — [3]) Compt. rend. 126, 1202—1205.

hierauf die Erhitzung im elektrischen Ofen vorgenommen und das erhaltene Product feuchter Luft ausgesetzt, so läfst sich die Masse leicht zerkleinern. Bei Nachbehandlung mit Flufssäure und Schwefelsäure kann man dann 90 bis 95 Proc. des im Smaragd enthaltenen Berylliums isoliren. *Dz.*

P. Lebeau. Ueber ein Darstellungsverfahren der Berylliumbronzen [1]). — Der Inhalt dieser Abhandlung ist bereits in einer früheren Abhandlung des Verfassers [2]) enthalten. *Dz.*

P. Lebeau. Ueber die Darstellung und die Eigenschaften des wasserfreien Berylliumfluorids und -oxyfluorids [3]). — Berzelius stellte das Berylliumfluorid durch Einwirkung von Flufssäure auf Berylliumhydrat dar. Bei Wiederholung dieser Darstellungsweise erhielt Verfasser das Berylliumoxyfluorid, $5 BeF_2 . 2 BeO$, als weifse, in Wasser lösliche Verbindung von der Dichte 2,01. Durch Verdampfen einer Lösung von Berylliumoxydhydrat in HF und Erhitzen des Rückstandes auf 440 bis 800° kann also das Berylliumfluorid nicht dargestellt werden. Wird aber das Verdampfen und Trocknen in einem Strome von Fluorwasserstoff vorgenommen, so gelangt man zum wasserfreien Berylliumfluorid, BeF_2. Zu dem gleichen Producte gelangt man durch Zersetzen des von Marignac dargestellten Salzes $BeF_2(NH_4F)_2$ im Kohlensäurestrome. Das erhaltene Product ist eine durchsichtige, glasige Masse oder besteht aus kleinen Krystallen, hat die Dichte 2,1 und verflüchtigt sich bei 800° unter Bildung eines krystallisirten Sublimats. In Wasser ist das Fluorid in allen Verhältnissen löslich, löst sich in geringer Menge in absolutem Alkohol, leicht in 90 proc. Alkohol und Alkoholäther. Die meisten Metalloide sind ohne Einwirkung auf das Fluorid. Sauerstoff verwandelt es in das Oxyfluorid. Durch Na, K, Li wird es bei Rothgluth reducirt, durch Mg bei 650°, während Al bei dieser Temperatur nicht einwirkt. *Dz.*

P. Lebeau. Ueber das Berylliumjodid [4]). — Berylliumjodid kann man herstellen, wenn man Berylliumcarbid in einem Strome von Jodwasserstoffgas in einer Verbrennungsröhre auf Kirschrothgluth erhitzt. Es destillirt dabei das Jodid in Krystallen, die man, wenn sie durch Eisenjodid schwach gelb gefärbt erscheinen, durch Sublimation im Kohlensäurestrome reinigt, wobei zunächst das Eisenjodid, nach diesem Berylliumjodid in schönen Krystallen sich bildet. Je nachdem man das Atomgewicht des Berylliums

[1]) Bull. soc. chim. [3] 19, 64—66. — [2]) JB. f. 1897, S. 787. — [3]) Compt. rend. **126**, 1418—1421. — [4]) Daselbst, S. 1272—1275.

zu 9,08 oder 13,8 annimmt, erhält man nach der Analyse die Formel $Be J_2$ oder $Be_2 J_6$. Die Dichte des Jodids ist bei 15° fast 4,20; es ist an feuchter Luft sehr leicht veränderlich, schmilzt bei 510° und verdampft zwischen 585 und 595°; die Bestimmung der Dampfdichte wird sich leicht vornehmen lassen. Das Berylliumjodid ist unlöslich in Toluol und Terpentinöl, dagegen leicht löslich in Schwefelkohlenstoff. Mit Wasser reagirt es heftig unter Bildung eines löslichen Hydrats. Bei der Einwirkung von Chlor und Brom entstehen unter Jodabgabe die entsprechenden Haloide. Fluor bildet Berylliumfluorid und Fluorjod, Cyan bei Rothgluth eine weifse, wenig flüchtige Masse von den Eigenschaften eines Cyanids, welches in Wasser leicht löslich ist. Wird das Jodid in einer Sauerstoffatmosphäre erhitzt, so entzündet es sich unterhalb Rothgluth. Der Dampf des Jodids brennt an der Luft. Schwefel und Phosphor bilden entsprechende Verbindungen, Stickstoff ist ohne Einwirkung. Kalium, Natrium, Lithium, Magnesium geben bei 350 bis 450° die entsprechenden Jodide und Beryllium, wogegen Aluminium, Silber, Kupfer und Quecksilber ohne Einwirkung sind. Schwefelwasserstoff wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein, in der Hitze bildet sich Jodwasserstoff und Sulfid. Ammoniakgas wird bei gewöhnlicher Temperatur begierig absorbirt und giebt ein weifses Pulver von der Zusammensetzung $2 Be J_2 . 3 NH_3$. In der Wärme oder bei längerer Einwirkung wird ein an Ammoniak reicheres Product erhalten. Berylliumjodid bildet mit Alkohol und Aether krystallinische Verbindungen, ebenso mit Anilin und Pyridin. Auf Essigsäureanhydrid, Chloral und eine grofse Anzahl anderer, organischer Verbindungen wirkt es sehr heftig ein. Ohne Einwirkung ist es auf $C Cl_4$ und $C_2 Cl_4$. *Dz.*

P. Lebeau. Ueber ein Berylliumborocarbid[1]). — Wird reine, aus dem Nitrat hergestellte Beryllerde (75 Thle.) und Bor (45 Thle.) zu einem Cylinder geformt und hierauf in einem Kohleschiffchen 6 bis 7 Minuten im elektrischen Ofen mit einem Strome von 950 Amp. und 45 Volt erhitzt, so erhält man eine Schmelze, die in der Kälte sehr hart ist und gut krystallisirt erscheint. Nach der Analyse stellt dieselbe eine Verbindung von der Formel $C_4 B_6 Be_6$ oder $B_6 C_3 . C Be_2$ dar, welche von Wasser nicht angegriffen wird. Man erhält die Verbindung in schönen Krystallen von der Dichte 2,4. Bei gewöhnlicher Temperatur ist das Berylliumborocarbid an der Luft nicht veränderlich, bei Rothgluth oxydirt es

[1]) Compt. rend. 126, 1347—1349.

sich oberflächlich. Im Sauerstoffstrome erhitzt, entsteht bei 700° etwas CO_2; die Einwirkung hört aber in Folge Bildung einer schützenden Hölle von Borsäure bald auf. Im Chlor- oder Bromstrome erhitzt, verbrennt die Verbindung unter Zurücklassung von amorpher Kohle. Mineralsäuren, besonders Salpetersäure, lösen die Verbindung rasch auf. *Dz.*

G. Romijn. Zur mikrochemischen Auffindung des Magnesiums[1]). — Beim mikrochemischen Nachweis des Magnesiums als Magnesiumammonphosphat wird der Zusatz von Citronensäure empfohlen. Es treten dann neben den von Behrens in seiner „mikrochemischen Analyse" erwähnten hemimorphen Krystallen noch andere Krystalle von höchst charakteristischer Form auf, welche durch eine Abbildung näher veranschaulicht ist. Man fügt zu einem Tropfen der zu untersuchenden Lösung nicht zu wenig Citronensäure in Pulverform, übersättigt die Mischung mit Ammoniak und dampft sie dann über freier Flamme zur Trocknifs ab; den Rückstand löst man in sehr verdünntem Ammoniak und bringt ein Körnchen Dinatriumphosphat in die Flüssigkeit. Es gelang auf diese Weise der Nachweis einer Spur Magnesium in einer Lösung, die aufserdem Kobalt, Eisen, Chrom, Aluminium und Kalium enthielt. Die Anwesenheit von viel Zink stört den Nachweis von Magnesium. *Dz.*

George George. Praktische Chemie II. Zusammensetzung des Magnesiumoxyds[2]). — Für die Bestimmung der Zusammensetzung des Magnesiumoxyds wird an Stelle eines Porcellantiegels die Anwendung einer Glasröhre von 10 cm Länge und 1 cm Durchmesser empfohlen. Dieselbe ist aus hartem Glas, das Ende ausgezogen und mit Asbest gefüllt. Das Magnesium befindet sich in der Mitte der Röhre, welche während des Durchganges von Luft oder Sauerstoff durch das Rohr erhitzt wird. *Dz.*

A. Bogorodsky. Zur Frage über die Hydrate des Magnesiumchlorids[3]). — Verfasser schliefst an die Untersuchung van 't Hoff's und Meyerhofer's[4]) über das achtwässerige und zwölfwässerige Hydrat des Magnesiumchlorids an. Eine Lösung vom Gehalt $MgCl_2 + 10 H_2O$ wurde rasch unter 20° abgekühlt und durch Reibung und Mischung zur Krystallisation gebracht. Es bildet sich dabei ein Gemisch von beiden Hydraten. Wird dasselbe aus der Kältemischung herausgenommen, so verschwindet das

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 37, 300—301. — [2]) Chem. News 78, 259. — [3]) J. russ. phys.-chem. Ges. 30, 735—740. — [4]) Sitzungsber. d. preufs. Akad. d. Wissensch. 1897, S. 69 u. 137.

höhere Hydrat, während das niedrigere in Form eines grob krystallinischen Pulvers zurückbleibt. Wird dasselbe bei — 10 bis — 12° in die ursprüngliche Lösung eingetragen, so krystallisirt das ziemlich hygroskopische Hydrat $MgCl_2 . 8H_2O$ in Form grofser, dicker Plättchen von rhombischen Umrissen. Der Schmelzpunkt des Hydrats wurde — 9,8° gefunden, während van 't Hoff — 3,4° angiebt, was auf zwei isomere Hydrate deutet. Das zwölfwässerige Hydrat scheidet sich zuerst aus der ursprünglichen Lösung in Form kugeliger, aus durchsichtigen Nadeln bestehender Aggregate aus. Werden diese Krystalle in eine auf — 17° abgekühlte, $12,06 H_2O$ enthaltende Lösung eingetragen, so krystallisiren daraus grofse, ganz durchsichtige Prismen, vermuthlich quadratischen Systems, welche über der Lösung schwimmen. Bei der Krystallisation tritt starke Volumvergröfserung ein. Dieses Hydrat ist $MgCl_2 . 12H_2O$ und schmilzt bei ungefähr — 16° mit grofser Wärmeabsorption. Die Erscheinung der Bildung beider Hydrate wird dadurch erklärt, dafs die Lösung mit $10H_2O$ als die Lösung des zwölfwässerigen Hydrats im achtwässerigen angesehen wird, wobei dadurch die Schmelztemperatur erniedrigt wird. Somit ist die von van 't Hoff beobachtete totale Erstarrung des Kryohydrats mit $11,17 H_2O$ bei der constanten Temperatur — 16,7° als Zerfall desselben in das achtwässerige und zwölfwässerige Hydrat anzusehen. *Tit.*

A. Bogorodsky. Bemerkung betreffs der Hydrate des Magnesiumchlorids [1]). — Verfasser führt aus, dafs in der neulich erschienenen Arbeit van 't Hoff's und Meyerhoffer's [2]) mehrere von denselben Beobachtungen enthalten sind, die in seinem obigen Artikel beschrieben wurden, und bemerkt, dafs die von den obigen Verfassern als unbeständig bezeichnete Form des achtwässerigen Hydrats vom Schmelzp. — 9,8° von ihm erhalten war, während er die andere Form vom Schmelzp. — 3,4° nicht beobachten konnte. *Tit.*

A. Mourlot. Ueber das wasserfreie und krystallisirte Magnesiumsulfid [3]). — Schwefel und Magnesium vereinigen sich direct bei 600° unter Bildung von MgS, welches als schwach graue Masse bekannt ist. Verfasser stellte das amorphe Sulfid durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf wasserfreies Magnesiumsulfat bei 1200° her. Bei Anwendung von 20 g Sulfat ist die Umwandlung nach vier bis fünf Stunden eine vollkommene; Schwefeldampf, schweflige Säure und Wasser werden hierbei in gröfserer Menge

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 30, 851—852. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 27, 75; dieser JB., S. 201. — [3]) Compt. rend. 127, 180—183.

entwickelt. Das *krystallisirte* Magnesiumsulfid wird erhalten durch Erhitzen von amorphem Magnesiumsulfid in einem Kohlenschiffchen, welches wieder in einer Kohlenröhre sich befindet, im elektrischen Ofen mittelst eines Stromes von 1000 Amp. und 50 Volt. Es kann auch erhalten werden durch Erhitzen eines Gemenges von Magnesiumchlorid und Schwefelzinn auf dieselbe Weise. Wird wasserfreies Sulfat und Kohle direct im elektrischen Ofen erhitzt, so wird keine vollständige Reduction bewirkt, so dafs also das erhaltene Product sulfathaltig ist. Das geschmolzene Magnesiumsulfid besteht aus grofsen Kugeln mit krystallinischem Bruch (spec. Gew. 1,85) und ähnelt in vielen Reactionen dem krystallisirten Baryumsulfid. Phosphor wirkt auf das krystallisirte Magnesiumsulfid beim Erhitzen im Kohlensäurestrome bei 1000° nicht ein. Ebenso ist auch Silicium, Bor und Kohlenstoff ohne Einwirkung. Eisen ist bei Rothgluth von keiner Einwirkung, während Natrium — jedoch ohne Feuererscheinung — einwirkt. Mit Chromylchlorid findet eine lebhafte Reaction statt, wobei eine grün gefärbte Substanz entsteht, welche Chrom und Schwefel enthält und die noch weiter untersucht werden soll. *Dz.*

B. H. Paul und A. J. Cownley. Absorption von Kohlensäure durch Magnesia [1]). — In einigen pharmaceutischen Proben calcinirter Magnesia wurden gröfsere Mengen von Magnesiumcarbonat gefunden. Der Kohlensäuregehalt betrug 0,62 bis 1,65 Proc. entsprechend 1,8 bis 4,8 Proc. $MgCO_3$. Liefs man die Proben vier Tage an der Luft liegen, so wurden 2 Proc. CO_2 und 38 Proc. H_2O aufgenommen. Eine durch zehn Jahre in einem undicht verschlossenen Gefäfse aufbewahrte Probe enthielt 3,38 Proc. CO_2, entsprechend 9,8 Proc. $MgCO_3$. Wurde diese Probe fünf Tage lang an der Luft liegen gelassen, so nahm sie noch 4,96 Proc. CO_2 auf. Die alte wasserhaltige Probe absorbirt also aus der Luft schneller Kohlensäure als frische Proben. Calcinirte Magnesia nimmt demnach bei der üblichen Aufbewahrung nur langsam Kohlensäure auf. Verfasser nehmen daher an, dafs Proben mit einem Gehalte von mehr als 5 Proc. CO_2 von vornherein neben calcinirter Magnesia ungeglühten Magnesit enthalten. *Dz.*

Calcium.

H. und W. Pataky. Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Erdalkalihydroxyden. [D. R.-P. Nr. 95754 [2]).] — Man giebt dem Elektrolyten einen Gehalt an Eisensalzen zum Zweck,

[1]) Pharm. J. 61, 389—390. — [2]) Patentbl. 18, 105.

die Erdalkalihydroxyde auf der Kathode in festhaftender Form zu erhalten, so dafs sie ohne Stromunterbrechung leicht aus dem Bade entfernt werden können. Die Gegenwart der Eisensalze hat zunächst die Wirkung, dafs sich Eisen auf der Kathode gleichzeitig mit niederschlägt. Der auf diese Weise gebildete Eisenschwamm hat dann die beschriebene Wirkung. *Op.*

Johannes Knobloch. Quantitative Bestimmung der alkalischen Erden neben einander ohne vorherige Trennung [1]). — Verfasser arbeitete eine Methode aus, um die umständliche Trennung der alkalischen Erden bei der üblichen quantitativen Bestimmung derselben zu umgehen bei Erzielung der gleichen Genauigkeit. Liegen zwei Erdalkalien vor, so werden diese in zwei verschiedenen, gut charakterisirten Verbindungsformen zur Wägung gebracht; sind alle drei vorhanden, so wird das Baryum für sich als Chromat bestimmt. Liegen zwei der Erdalkalien vor, so werden 0,5 bis 0,8 g des Oxydgemisches in möglichst neutraler, salzsaurer Lösung mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat versetzt und unter öfterem Umrühren stehen gelassen, bis der Niederschlag dicht und krystallinisch geworden ist und hierauf filtrirt. Das vom Niederschlage getrennte Filter wird in der Platinspirale verascht, im Platintiegel mit 0,2 g Ammoncarbonat erhitzt, der Niederschlag hinzugefügt und eine halbe Stunde über der Bunsenflamme erhitzt, wobei der Tiegel noch 2 cm über der Spitze der Flamme sich befindet. Zur Umwandlung in die Oxyde werden die Carbonate in einem Platintiegel ausgeglüht, eine gewogene Menge Borax eingetragen und in einer Thonhülle möglichst stark über der Bunsenflamme erhitzt. Die Gewichtszunahme des Tiegels giebt das Gewicht der Oxyde. Die Formeln für die Berechnung der einzelnen Erdalkalien unter Verwendung nicht abgerundeter Atomgewichte sind angeführt, ebenso eine Reihe von gut stimmenden Beleganalysen. *Dz.*

Henri Moissan. Darstellung des krystallisirten Calciums [2]). — Die verschiedenen bisher angegebenen Verfahren zur Darstellung des Calciums ermöglichten nur die Herstellung von geringen Mengen desselben. Es sind daher auch die Eigenschaften dieses Metalls nicht genauer erforscht worden, wie aus der unrichtigen Angabe, dafs das Calcium von gelber Farbe ist, sowie aus den sehr verschiedenen Angaben der Dichte (1,55 bis 1,8) hervorgeht. Verfasser bespricht einleitend die bisherigen Ver-

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 37, 733—740. — [2]) Compt. rend. **126**, 1753—1758.

fahren zur Reindarstellung des Calciums. Die Schwierigkeiten, welche bei den bisherigen Darstellungsarten bestanden und die Gewinnung des Calciums im reinen Zustande verhinderten, sind die folgenden: Calcium konnte nicht durch Destillation seines Amalgams rein hergestellt werden, da der Rückstand sich immer als unrein erwies. Bei der Elektrolyse auf trockenem Wege der Gemische von Calcium- und Alkalisalzen wird zunächst das Alkalimetall in Freiheit gesetzt, welches während der Elektrolyse mehr oder weniger in Reaction tritt. Bei der Reduction mittelst Natrium entsteht immer ein Gemisch von Natrium und Calcium, verschieden je nach der Temperatur und der vorhandenen, in Reaction tretenden Substanz. Die Trennung vom Alkalimetall oder vom Quecksilber kann durch Destillation im Wasserstoff- oder Stickstoffstrome nicht erreicht werden, da das Calcium mit Wasserstoff rasch eine Verbindung von der Formel CaH_2 eingeht und mit Stickstoff ein krystallisirtes Nitrid bildet. Nach zwei Verfahren gelingt es, das Calcium rein und krystallinisch zu gewinnen. 1. Durch Benutzung der bisher nicht bekannten Eigenschaften des Calciums, sich in flüssigem Natrium bei Rothgluth aufzulösen und beim Abkühlen auszukrystallisiren. Zu 600 g wasserfreiem Jodcalcium werden in einem bedeckten Eisentiegel von 1 Liter Inhalt 240 g Natrium in nufsgrofsen Stücken zugefügt und das Gemenge ca. eine Stunde auf Dunkelrothgluth unter zeitweisem Rühren erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der Gefäfsinhalt in Stücken von ca. 1 cm in 500 g absolutem Alkohol, der durch Eis gekühlt wird, eingetragen, die Flüssigkeit nach einiger Zeit durch neuen Alkohol ersetzt, so lange, bis durch den Alkohol nichts mehr in Lösung geht. Das erhaltene glänzende Krystallpulver wird mit wasserfreiem Aether behandelt, bei gewöhnlicher Temperatur im trockenen Kohlensäure- oder Wasserstoffstrome getrocknet und in einer Röhre eingeschmolzen. Die Ausbeute beträgt 50 Proc. des Gewichtes des angewendeten Calciums. Bei jeder Operation wurden fast 40 g Metall erhalten. 2. Man kann das Calcium in Krystallen oder geschmolzenen Kugeln auch durch Elektrolyse des geschmolzenen Calciumjodids bei dunkler Rothgluth gewinnen. Die negative Elektrode besteht aus reinem Nickel, die positive Elektrode aus einem Graphitcylinder. — Die Analyse des Calciums erfolgte durch Zersetzung einer gewogenen Menge desselben mit Wasser, Lösen des gebildeten Hydroxyds in einigen Tropfen Salpetersäure und Fällung des Calciums in der mit Ammoniak neutralisirten Lösung als Oxalat. Es ergab sich ein Gehalt von 98,9 bis 99,2 Proc. Calcium. *Dz.*

Henri Moissan. Eigenschaften des Calciums[1]). — Das reine krystallisirte Calcium schmilzt im Vacuum (1 mm) bei 760° zu einer glänzenden Flüssigkeit. Die Oberfläche des Metalls ist, wenn es ganz stickstofffrei ist, silberweifs. Die Dichte des Calciums ist 1,85, es wird von Blei nicht geritzt, wohl aber von Calciumcarbonat; es krystallisirt in hexagonalen Tafeln oder in Rhomboëdern. Durch Wasserstoff wird es bei Rothgluth in das Hydrür übergeführt; Chlor wirkt erst bei 400° unter Feuererscheinung ein. Flüssiges Brom ist ohne Einwirkung; in Bromdampf bei dunkler Rothgluth tritt aber Verbrennung ein; Jod verhält sich ähnlich. Bei der Verbrennung des Calciums im Sauerstoffstrome bei 300° wird durch die entstehende Wärme das gebildete Calciumoxyd theilweise geschmolzen. An der Luft erhitzt verbrennt das Calcium unter Bildung von glänzenden, stark lichtbrechenden Funken. Es wird hierbei sowohl Sauerstoff als auch Stickstoff gebunden. Schwefel verbindet sich unterhalb 400° mit Calcium; im Phosphordampfe verbrennt es. Das mit Antimon entstehende Calciumantimonid wird von Wasser und verdünnter Salzsäure zersetzt, ohne dafs sich hierbei Antimonwasserstoff bildet. Mit Rufs verbindet sich Calcium bei dunkler Rothgluth unter grofser Wärmeentwickelung zu Calciumcarbid. Calcium und Silicium vereinigen sich beim Erhitzen zu einem Silicid, welches von heifser Salzsäure leicht zersetzt wird. Das Calcium löst sich in Natrium, weniger in Kalium; mit Magnesium entsteht eine Legirung, ebenso wie mit Zinn und einigen anderen Metallen. Die Fluoride und Chloride von Kalium und Natrium werden bei Rothgluth durch Calcium unter Bildung von freiem Metall zersetzt, während Jodide unter diesen Bedingungen nicht angegriffen werden. Weiter bespricht der Verfasser die Einwirkung einiger Sauerstoffverbindungen, wie SO_2, P_2O_5, SiO_2, CO_2 u. s. w., sowie das Verhalten des Calciums gegen Säuren. Beim Erhitzen des Calciums im Salzsäurestrome tritt Erglühen unter Bildung von Chlorcalcium ein; noch energischer ist die Reaction im Schwefelwasserstoffstrome. Beim Erhitzen des Calciums in Ammoniak tritt an einem Punkte des Metalls eine Feuererscheinung auf, welche sich ohne weitere Wärmezufuhr fortsetzt, wobei sich Nitrid und Hydrür bilden. Flüssiges Ammoniak verbindet sich bei — 40° mit dem Calcium unter Bildung von festem Calciumammonium. Es wird noch die Einwirkung von Borbromid, Bornitrid auf Calcium beschrieben. Acetylen, Aethylen und Methan geben mit Calcium auf dunkle

[1]) Compt. rend. 127, 584—590.

Rothgluth erhitzt unter theilweiser Zersetzung amorphen Kohlenstoff, Calciumcarbid und Hydrür, welch letzteres den Verlauf der Reaction einschränkt. Flüssiges Acetylen reagirt mit dem Calcium selbst nach einmonatlicher Einwirkung nicht. *Dz.*

Bela von Lengyel. Beiträge zur Chemie des Calciums. [Vorläufige Mittheilung [1]).] — Die Arbeiten anderer Forscher über diesen Gegenstand werden einleitend besprochen. Verfasser stellt reines Calcium elektrolytisch dar. Der elektrolytische Apparat besteht aus einem gröfseren Graphittiegel mit einem Durchmesser von 7 bis 8 cm, in welchen eine poröse Zelle von 3 bis 4 cm Durchmesser derart eingefügt ist, dafs die Zelle den Boden des Tiegels nicht berührt. Tiegel und Zelle werden mit wasserfreiem Chlorcalcium gefüllt, ersterer mit dem positiven Pol verbunden, in die Zelle der negative Pol eingetaucht. Dieser besteht aus einem Eisendraht von 1 bis 2 mm Durchmesser, welcher durch die Mitte einer Thonscheibe von etwas kleinerem Durchmesser als jener der Zelle geht. Die Thonscheibe wird in der Zelle oberhalb des Chlorcalciums eingesetzt. Nachdem das Chlorcalcium im Tiegel und in der Zelle geschmolzen ist, wird der Strom geschlossen und die Zelle mit auf die Thonplatte gestreutem, grob gepulvertem Chlorcalcium gefüllt und dessen Oberfläche geschmolzen. Dadurch wird die Zelle durch eine feste Calciumchloridkruste luftdicht verschlossen. Es wurde mit einem Strome von 70 und 110 Volt und 10 bis 18 Amp. gearbeitet und die Elektrolyse eine bis anderthalb Stunden ohne Unterbrechung fortgesetzt. Nach dieser Zeit findet man das Calcium in einem Regulus von 5 bis 15 g an dem Ende des Eisendrahtes hängend, von wo es leicht ablösbar ist. Der Regulus wird ausgehämmert und der Rest des Calciumchlorids durch Behandlung mit wasserfreiem Alkohol entfernt; letzterer greift das Metall nicht an. Nach vorgenommener Analyse enthielt das Product 99,2 Proc. Calciummetall. Das Metall hat eine gelbliche Farbe und ähnelt einer silberreichen Goldlegirung. (Vgl. dagegen Moissan, vorstehendes Referat. D. Ref.) Es ist dehnbar, wird aber, wenn man es lange hämmert, brüchig. Das specifische Gewicht ist bei 18^0 1,5540. An trockener Luft verliert das Metall seinen Metallglanz nicht, an feuchter Luft oxydirt es sich rasch. Beim Erhitzen an der Luft entzündet es sich und verbrennt mit blendendem Lichte zu Calciumoxyd; seine Entzündungstemperatur ist eine hohe. Auf Rothgluth im Chlorstrome erhitzt, entzündet es sich und verbrennt zu Calciumchlorid.

---

[1]) Math.-naturw. Ber. Ung. 14, 180—188.

Concentrirte Salpetersäure, sowie concentrirte rauchende Salpetersäure hat im kalten Zustande keine Wirkung auf das Metall. Calciumhydrogen, CaH_2, entsteht durch Vereinigung beider Elemente bei gewöhnlicher Temperatur. Es ist ein graulicher, erdiger Körper, der Wasser heftiger als Calcium selbst zersetzt. Im Chlorstrome verhält es sich wie Calcium; dagegen wird es im Schwefeldampf kaum glühend, während Calcium hierbei mit blendender Flamme verbrennt. Calciumhydrogen wirkt sehr heftig auch auf wasserfreien Alkohol. Ob sich hierbei Calciumalkoholat bildet, ist noch nicht festgestellt. Verfasser versuchte auch die Darstellung von Strontium und Baryum. Die elektrolytische Darstellung des Strontiums ist sehr schwierig; die des Baryums gelang bisher gar nicht. *Dz.*

Henri Moissan. Darstellung und Eigenschaften des Calciumhydrürs [1]). — Reines, krystallisirtes Calcium wird in ein Nickelschiffchen, dieses in eine Glasröhre gebracht, durch welche ein Strom von reinem und trockenem Wasserstoff hindurchgeht. Der verwendete Wasserstoff wird vorher durch zwei zum Glühen erhitzte Porcellanröhren geleitet, von denen die eine mit Kupfer, die andere mit reinem Bor gefüllt ist, hierauf durch geschmolzenes Aetzkali und Phosphorsäure getrocknet. Bei gewöhnlicher Temperatur reagirt das Calcium nicht auf Wasserstoff. Es wird daher bei geschlossenem Rohre gearbeitet, wobei der Wasserstoff mit einem Druck von 30 bis 40 ccm Wasser zur Einwirkung kommt. Die Temperatur wird langsam gesteigert; bei Dunkelrothgluth verbrennt das Calcium in der Wasserstoffatmosphäre und bildet eine weiſse Substanz. Wenn man mit 1 bis 2 g Calcium operirt, so kann man die Operation in einer Glasröhre vornehmen. Bei der groſsen Wärmeentwickelung wird das Glas an einigen Punkten unter Abscheidung von Silicium angegriffen. Es empfiehlt sich, nicht mehr als 5 bis 6 g Calcium auf einmal anzuwenden, da sonst die Temperatur zu hoch wird und durch Einwirkung des Calciums auf das Nickel eine krystallisirte Legirung von Nickel und Calcium entsteht. Will man gröſsere Mengen Hydrür erhalten, so arbeitet man in einer Nickelröhre, in welche einige mit Calcium beschickte Schiffchen aus Nickel gebracht werden. Ist der Wasserstoff stickstoffhaltig, so wird das Hydrür graugelb und giebt bei der Zersetzung Ammoniak. Das Calciumhydrür ist eine weiſse Masse von der Dichte 1,7, welche, geschmolzen, einen krystallinischen Bruch zeigt. Bei 600° im Vacuum ist es unzersetzlich. Im

---

[1]) Compt. rend. **127**, 29—34.

Chlorstrome verändert es sich in der Kälte nicht sichtlich, bei höherer Temperatur wird es mit leuchtender Flamme verbrannt unter Bildung von Calciumchlorid. Mit Brom tritt eine lebhafte Reaction ein, ebenso mit Jod. An der Luft verändert sich das Calciumhydrür selbst bei lebhafter Rothgluth nicht. Wird die Temperatur durch comprimirte Luft noch erhöht, so verbrennt es unter Knall, wobei geschmolzenes Calciumoxyd entsteht. Verdünnte Schwefelsäure wirkt sehr heftig ein. Stickstoff ist bei dunkler Rothgluth ohne Einfluſs; ebenso wirkt Bor bei 700° nicht auf Hydrür ein. Mit Kohlenstoff auf 700 bis 800° erhitzt, entsteht Calciumcarbid, welches in Berührung mit Wasser Acetylen entwickelt. Auſserdem wird noch das Verhalten gegenüber verschiedenen Halogeniden gegen verschiedene Oxydationsmittel u. s. w. besprochen. Kaltes Wasser wird unter Wasserstoffentwickelung zersetzt nach der Gleichung: $CaH_2 + 2\,H_2O = Ca(OH)_2 + H_6$. Die durchgeführte Analyse des Hydrürs ergab mit der Theorie gut übereinstimmende Zahlen. *Dz.*

J. Ferée. Ueber das Calciumamalgam [1]. — In einer Studie über die Amalgame der alkalischen Erden hatte Maquenne [2] angegeben, daſs es schwer möglich ist, durch Elektrolyse des Chlorids das Calciumamalgam zu erhalten, und es fast unmöglich ist, dasselbe in Folge seiner leichten Oxydirbarkeit aufzubewahren. Es gelang dem Verfasser durch Elektrolyse einer Lösung, welche gleiche Gewichtsmengen Wasser und krystallisirtes Chlorcalcium enthielt, mit einem Strome von 2,5 Amp. pro Quadratcentimeter der Hg-Elektrode, wenn nach einer Stunde die Kalklösung immer entfernt wurde, eine an Amalgam reichere Flüssigkeit zu erhalten, als dies von Maquenne angegeben wurde. Die Flüssigkeit oxydirt sich leicht an der Luft, wobei die Oberfläche geschwärzt wird. Zwecks Concentration wird das überschüssige Quecksilber im Vacuum abdestillirt und auf diese Weise aus 1000 g flüssigem Amalgam 12 g festes Calciumamalgam, Ca_3Hg_4, als grauweiſse, poröse Masse erhalten. Das Calciumamalgam oxydirt sich rasch an der Luft; Wasser wird durch dasselbe schnell zersetzt. Bei höherer Temperatur im Wasserstoffstrome erhitzt, verliert es noch Quecksilber. Beim Calciniren im Stickstoffstrome entsteht das Calciumnitrid, Ca_3N_2. *Dz.*

J. Fram. Zur Bestimmung des Kalks [3]. — Die Fällung des Kalks als Oxalat wird, wie üblich, vorgenommen, Filter sammt

[1] Compt. rend. 127, 618—620. — [2] JB. f. 1892, S. 687. — [3] N. Zeitschr. Rüb.-Zuckerind. 40, 75.

Niederschlag feucht in einen Platintiegel gebracht und in der Weise mit einer 5 bis 6 cm hohen Bunsenflamme erhitzt, dafs der Tiegelboden noch 4 cm von der Flamme entfernt bleibt. Der Tiegelboden darf nur so schwach glühen, dafs man es im Dunkeln gerade noch bemerkt. Von Zeit zu Zeit wird der Tiegeldeckel abgehoben. Das Verfahren hat nach dem Verfasser, trotzdem es längere Zeit dauert, Vortheile vor dem Verfahren, bei welchem stark geglüht und nach der Befeuchtung mit Ammoncarbonat nochmals erhitzt wird. *Dz.*

M. Passon. Ein abgekürztes Verfahren zur Bestimmung des Kalks[1]). — Die kalkhaltige Substanz wird in verdünntem Königswasser im Halbliterkolben bis zur vollkommenen Lösung, abgesehen vom Sande, gekocht. Nach dem Erkalten wird aufgefüllt, ein aliquoter Theil in ein Becherglas gebracht und nach Zusatz von Phenolphtaleïn mit soviel verdünntem Ammoniak versetzt, bis deutliche Rothfärbung neben dem entstehenden Niederschlage auftritt. Hierauf wird soviel 10 proc. Citronensäure zugefügt, bis Lösung des Niederschlages und Farbenumschlag eintritt, hierauf noch 10 ccm der Citronensäurelösung hinzugefügt und der Kalk direct, also ohne Rücksicht auf Eisenoxyd, Thonerde, Magnesia, Phosphorsäure mit einem Ueberschusse von Ammonoxalat in der Hitze gefällt und wie üblich bestimmt. Die Beleganalysen zeigen gute Uebereinstimmung mit den nach der gewöhnlichen Methode erhaltenen Resultaten. *Dz.*

Marcel Karcz. Wasserhaltiges Kalkhydrat[2]). — Herzfeld[3]) hat die Existenz eines wasserhaltigen Kalkhydrats mit 1 H_2O als sehr wahrscheinlich angenommen. Verfasser, der sich mit dem gleichen Gegenstande beschäftigte, hat chemisch reines, aus Calciumoxalat hergestelltes Calciumoxyd mit ausgekochtem, destillirtem Wasser gelöscht, die Masse mit der doppelten Menge desselben Wassers übergossen und in einem gut verschlossenen Gefäfse durch mehrere Tage unter heftigem Schütteln bei 60° C. stehen gelassen. Hierauf wurde das Kalkwasser abgehebert, das Kalkhydrat unter Abhaltung von Kohlensäure wiederholt ausgeprefst und an einem kühlen Orte über Kalilauge aufgestellt. Das so hergestellte Product bildet ein weifses, körniges Pulver ohne krystallinische Structur, welchem die Formel $Ca(OH)_2 + H_2O$ zukommt. Das zweite Molekül Wasser wird schon bei 60 bis 70° C. abgegeben, doch verliert das Product auch bei gewöhnlicher Temperatur schon einen Theil seines Additionswassers. *Dz.*

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1898, S. 776—777. — [2]) Chemikerzeit. **22**, 38—39. — [3]) JB. f. 1897, S. 765.

Cl. Lageman. Ueber weifsen Natronkalk [1]). — Da chemisch reine Producte auch ein gutes Aussehen haben sollten, hat der Verfasser in seiner Fabrik Natronkalk von besserem Aussehen dargestellt. *Tl.*

Hugo Ditz. Versuch einer Erklärung für den Procefs der Bildung des Chlorkalks und seiner Zusammensetzung [2]). — Das Princip der auf Grund von Literaturstudien aufgestellten Theorie der Chlorkalkbildung ist durch folgende Gleichungen ausdrückbar:

$$\left.\begin{array}{r} 2\,Ca(OH)_2 + Cl_2 = CaO\,.\,Ca{<}^{Cl}_{OCl} + 2\,H_2O \\ 2\left(CaO\,.\,Ca{<}^{Cl}_{OCl} + 2\,H_2O\right) = 2\,Ca(OH)_2 + 2\,Ca{<}^{Cl}_{OCl} + 2\,H_2O \\ 2\,Ca(OH)_2 + Cl_2 = CaO\,.\,Ca{<}^{Cl}_{OCl} + 2\,H_2O \end{array}\right\} \quad (1)$$

$$2\left(CaO\,.\,Ca{<}^{Cl}_{OCl} + 2\,H_2O\right) + Cl_2 = 2\,Ca{<}^{Cl}_{OCl} + CaO\,.\,Ca{<}^{Cl}_{OCl} + 4\,H_2O \quad (2)$$

dieser Procefs kann nun fortgesetzt werden, und es ergeben sich Chlorkalke von der Formel:

$$6\,Ca{<}^{Cl}_{OCl} + CaO\,.\,Ca{<}^{Cl}_{OCl} + 8\,H_2O \;\ldots\ldots\; (3)$$

$$14\,Ca{<}^{Cl}_{OCl} + CaO\,.\,Ca{<}^{Cl}_{OCl} + 16\,H_2O \text{ u. s. w. } \ldots (4)$$

allgemein ein Chlorkalk von der Zusammensetzung:

$$(2\,n - 2)\,Ca{<}^{Cl}_{OCl} + CaO\,.\,Ca{<}^{Cl}_{OCl} + 2\,n\,H_2O,$$

wobei $n = 1, 2, 2^2, 2^3 \ldots.$ Der Procefs der Chlorkalkbildung ist demnach kein einheitlicher, durch eine Reactionsgleichung ausdrückbarer Vorgang, sondern ein bei dem Processe entstehendes, intermediäres Product tritt, unter gewissen Umständen einer frischen Menge Chlor ausgesetzt, wieder in Reaction, wodurch der Chlorgehalt gesteigert wird und sich eine neue Partie des intermediären Productes bildet, die kleiner ist als die ursprüngliche. Eine Reihe von Literaturangaben spricht für die Annahme der intermediären Verbindung, sowie für die Bildung des Chlorkalks nach dem angegebenen Schema. Die Bolley-Wolters'sche Umhüllungshypothese, die auch von Lunge zur Erklärung des in jedem Chlorkalk gefundenen, nicht gechlorten Kalks acceptirt wurde, wird schon durch die Thatsache widerlegt, das Kalkhydrat, welches unter einer Decke von 100 mm gebildeten Chlorkalk sich befindet, noch zu Chlorkalk umgewandelt wird. Die von Lunge und Schäppi [3]) aus ihren Versuchen gezogenen Schlüsse über das

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 37, 181. — [2]) Chemikerzeit. 22, 7—9. — [3]) JB. f. 1880, S. 1273.

Constitutionswasser des Chlorkalks sind, wie aus ihren eigenen Angaben durch eine einfache Ueberlegung gefolgert werden kann, irrig. Verfasser bespricht dann noch die Einwirkung von Kohlensäure auf den Chlorkalk, sowie das Verhalten des Chlorkalks in der Wärme vom Standpunkte seiner Theorie, betrachtet diese Abhandlung nur als vorläufige Mittheilung und behält sich die experimentelle Beweisführung seiner Ansicht vor. *Dz.*

H. Bischoff und F. Foerster. Beitrag zur Kenntnifs der Elektrolyse von Chlorcalciumlösungen[1]. — Im Anschlufs an die Versuche von Oettel[2] über die Bildung von Chloraten haben Verfasser die Vorgänge bei der Elektrolyse von Chlorcalcium untersucht. Die Zersetzungszelle — ein Becherglas von 500 ccm Inhalt — war mit einem Gummistopfen verschlossen, durch den ein Gasableitungsrohr führte. Die Elektroden waren Platinbleche. In den Stromkreis war ein Kupfervoltameter und Knallgasvoltameter eingeschaltet. Die von letzterem entwickelten Gasmengen wurden mit den in der gleichen Zeit aus der Zelle austretenden verglichen. Am Schlusse jeden Versuches wurde der Elektrolyt auf seinen Gehalt an Hypochlorit mit arseniger Säure, mittelst Eisenvitriol und Zurücktitriren mit Kaliumpermanganat auf die Gesammtmenge des in Gestalt von Hypochlorit und Chlorat in ihm vorhandenen Sauerstoffs untersucht. Die Versuche bestätigen die Angabe Oettel's, dafs bei Anwendung von Chlorcalcium ungleich bessere Ausbeuten an Chlorat erzielt werden, als wenn man von alkalischer Chlorkaliumlösung ausgeht. Wenn die geringere Reductionswirkung des Stromes beim Chlorcalcium allein in der Art seiner Dissociation zu suchen wäre, müfste Chlorbaryum gleich gute Resultate geben. Dies ist jedoch nach Versuchen des Verfassers nicht der Fall. Das eigenartige Verhalten des Chlorcalciums ist in der Schwerlöslichkeit des Calciumhydrats begründet, das sich in Folge der leichten hydrolytischen Spaltbarkeit des Hypochlorits bildet. Das Hydrat umgiebt die Kathode in dünner Schicht und bildet so ein Diaphragma, das das Hypochlorit vor der Reduction schützt. Aus den Versuchen der Verfasser ergiebt sich weiter, dafs bei gewöhnlicher Temperatur die Stromausbeute sowohl mit der Concentration des Elektrolyten, als auch mit der Stromdichte abnimmt. Dies Verhalten ist im Wesentlichen darauf zurückzuführen, dafs die Ausbildung eines hinreichend schützenden Diaphragmas an der Kathode durch hohe Concentration und Stromdichte erschwert wird. Man wird daher für die elektro-

[1] Zeitschr. Elektrochem. 4, 464—470. — [2] JB. f. 1894, S. 549.

lytische Darstellung von Chlorat Lösungen von mindestens 10 Proc. Chlorcalciumgehalt benutzen und eine Anodenstromdichte von 10 Amp./qdm und eine mindestens doppelt so grofse Kathodenstromdichte anwenden. Da durch die Entstehung eines Diaphragmas eine höhere Spannung zur Herstellung einer bestimmten Stromdichte erforderlich ist, erhitzt man zweckmäfsig die Lösung auf 50°. Wiewohl die Temperaturerhöhung an und für sich die Stromausbeute verringert, wirkt sie doch insofern vortheilhaft, als dadurch die Schicht des Diaphragmas unendlich dünn und der durch dasselbe hervorgerufene Uebergangswiderstand sehr klein wird. *Op.*

Felix Oettel. Zur Elektrolyse von Chlorcalciumlösungen[1]) — Veranlafst durch die Mittheilungen von Foerster und Bischoff[2]) theilt Verfasser mit, dafs die von ihm angestellten unveröffentlichten Versuche die gleichen Resultate wie die von Foerster und Bischoff mitgetheilten ergeben haben. Auch er betrachtet als Grund der geringen Reductionsverluste bei der Elektrolyse von Chlorcalciumlösungen den auf der Kathode erzeugten Kalkniederschlag, welcher die Rolle einer Membran spielt. Angesichts der günstigen Ausbeuten der elektrolytischen Chloratdarstellung versucht Verfasser folgenden Kreisprocefs auszuführen. Nach der Elektrolyse von Chlorcalciumlösung wird durch Zusatz von Chlorkalium schwer lösliches, chlorsaures Kalium unter Regeneration der Calciumchloridlösung ausgefällt, worauf die Elektrolyse von Neuem beginnt. Dies gelingt jedoch nicht, weil in der mit Chlorkalium versetzten Chlorcalciumlösung an der Kathode sich dicke Krusten von Kalk unter Entwickelung von freiem Chlor abscheiden. — Verfasser erhielt beim Erkalten elektrolysirter Chlorcalciumlösungen wiederholt lange Nadeln von Calciumoxychlorid. Dieser Körper spielt nach dem Verfasser bei der Elektrolyse eine wichtige Rolle. Sind die Bildungsbedingungen für ihn günstig, so geht das an der Kathode abgeschiedene Kalkhydrat leicht als Oxychlorid in Lösung und unterliegt sofort der Einwirkung des nascirenden Chlors. Ist dagegen seine Bildung erschwert, so fehlt gewissermafsen das Lösungsmittel für den abgeschiedenen Kalk. Möglich ist auch, dafs das Alkalichlorid nicht sowohl die Bildung, als vielmehr die Löslichkeit des Oxychlorids verringert, so dafs die Kathodenkrusten dann nicht aus Kalkhydrat, sondern aus ungelöstem Oxychlorid bestehen. Aehnlich wie Chloralkali wirken auch Metalloxyde — Eisenoxyd, Kupferoxyd,

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 5, 1—5. — [2]) Vgl. vorstehendes Referat.

Bleisuperoxyd — störend, indem sie das gebildete Hypochlorit unter Sauerstoffentwickelung zersetzen. Verfasser führt die Chloratbildung auf zwei ganz verschiedene Processe zurück, die theilweise neben einander herlaufen: Indirecte Chloratbildung über das Hypochlorit und directe Chloratbildung durch unmittelbare Vereinigung von Chlor und Sauerstoff während ihrer gleichzeitigen Abscheidung an der Anode. In neutraler Lösung vollzieht sich vorwiegend der indirecte Procefs, in schwach alkalischer spielen sich beide neben einander, in stark alkalischer vorwiegend der directe Procefs ab. Bei Chlorcalciumlösungen handelt es sich um die indirecte Bildung. — Verfasser benutzt an Stelle des Phosphors wegen der Entzündbarkeit und wegen der fehlerhaften Resultate die ammoniakalische Kupferlösung für die Sauerstoffbestimmung. *Op.*

A. Ditte. Einwirkung von Calciumsulfat auf einige Alkalihaloide[1]). — Beim Eintragen von Chlorcalcium und Calciumsulfat in eine Lösung von Chlorkalium bilden sich neben Calciumsulfat dünne Nadeln des Doppelsalzes $CaSO_4 . K_2SO_4 . 4 H_2O$. Enthält die ursprüngliche Lösung 120 g Chlorkalium, so sind in derselben bei 24° neben 24,63 g SO_3 0,31 g CaO, andererseits neben 2,56 g SO_3 7,30 g CaO enthalten. Der Gehalt der Lösung an Calcium ist also um so geringer, je mehr Sulfat gelöst ist. Das angegebene Doppelsalz entsteht auch, wenn man Gyps im Ueberschusse in concentrirter Lösung von Chlorkalium bringt. Bis zu einem Gehalte von 24 g Chlorkalium im Liter geht nur Gyps in Lösung; bei gröfserer Concentration des Chlorkaliums geht mehr Kalk als Schwefelsäure in Lösung, bis bei 360 g Chlorkalium im Liter bei 21° die Lösung 1,0 g SO_3 auf 10,6 g CaO enthält. Calciumsulfat und Chlorkalium setzen sich also unter Bildung von Kaliumsulfat und Chlorcalcium um, wobei ein Theil des Kaliumsulfats mit dem Gyps das Doppelsalz bildet. Aehnlich liegen die Verhältnisse bei der Lösung von Calciumsulfat in Bromkalium und Jodkalium. Wird Gyps in eine Lösung von Chlorammonium eingetragen, so nimmt mit wachsendem Chlorammoniumgehalt die Lösung steigende Mengen (im äquivalenten Verhältnifs) von Kalk und Schwefelsäure auf. Enthält die Lösung mehr als 60 g Chlorammonium, so überwiegt die Menge des Kalks die der Schwefelsäure. Bei 60 g Chlorammonium im Liter enthält die Lösung 3,35 g CaO und 4,70 g SO_3, bei 333 g Chlorammonium im Liter 4,40 g CaO und 4,91 g SO_3. (Die dem SO_3 entsprechende Menge an CaO würde

---

[1]) Compt. rend. 126, 694—700; Ann. chim. phys. [7] 14, 294—311.

im ersten Falle 3,30, im zweiten Falle 3,47 g betragen.) Es besteht hier ein Gleichgewicht zwischen den beiden Sulfaten und Chloriden. Die Bildung eines Doppelsulfats von Calcium- und Ammoniumsulfat kommt hier nicht in Betracht, da dieses nur in sehr concentrirter Lösung von Ammonsulfat existiren könnte. In Chlornatriumlösung verhält sich Gyps ähnlich wie in Chlorkalium. Auch hier kann sich kein Doppelsulfat ausscheiden. Doch ist weder hier noch beim Ammoniumchlorid angegeben, wie ein Ueberschufs von Calcium in die Lösung gelangt, ohne dafs sich die Doppelsulfate oder die reinen Sulfate ausscheiden. Zur Erklärung der Erscheinungen wird auf die Wärmetönungen bei der Umsetzung von Alkalisulfaten mit Chlorcalcium hingewiesen. *Dz.*

A. Lacroix. Ueber das durch vollständige Entwässerung des Gypses entstehende wasserfreie Calciumsulfat [1]. — Erhitzt man einen Gypskrystall auf eine über 80° liegende Temperatur, so wird derselbe bald undurchsichtig unter gleichzeitigem Beginn der Entwässerung. Vollständige Entwässerung wurde erzielt, indem grofse Krystalle oder Krystallfragmente des Gypses in einem Oelbade langsam von 125 bis 145° erhitzt wurden. Das erhaltene Product konnte bis zur dunkeln Rothgluth erhitzt werden, ohne zerstört zu werden. Die krystallographische Untersuchung, über welche eingehend berichtet wird, ergab, dafs ein neues, mit dem Anhydrid dimorphes, wahrscheinlich triklines Calciumsulfat durch die Entwässerung des Gypses entsteht. Wurde das Erhitzen der Krystalle bei 125° vorgenommen und vor der vollständigen Entwässerung der Krystalle unterbrochen, so wurden lange Nadeln erhalten. Vorläufig konnte noch nicht entschieden werden, ob diese letzteren eine dritte Form des Calciumsulfats darstellen oder ob sie mit dem von Le Chatelier auf nassem Wege erhaltenen Hydrat, $CaSO_4 . 0,5 H_2O$, identisch sind. *Dz.*

A. Lacroix. Ueber die Bildung von Anhydrit beim Calciniren des Gypses bei hoher Temperatur [2]. — Das bei den früheren Versuchen (siehe vorstehendes Referat) durch Erhitzen auf 125° erhaltene Product ist ein hexagonales, wasserfreies Sulfat. Es entsteht gleichzeitig mit dem triklinen Sulfat, wenn man Gyps direct auf 255° erhitzt, und zwar in gröfserer Menge, als nach der früher eingehaltenen Arbeitsweise. Beide Sulfate verändern sich nicht bei beginnender Rothgluth, verwandeln sich aber bei Kirschrothgluth vollständig in Anhydrit. Wird ein in das wasserfreie, trikline Sulfat umgewandelter Gypskrystall in Wasser ge-

[1] Compt. rend. 126, 360—362. — [2] Daselbst, S. 553—554.

bracht, so tritt rasch die Hydratisirung ein. Der auf diese Weise erhaltene Gyps krystallisirt in kleinen Nadeln; manchmal entsteht er auch in sphärolithischen Gruppirungen. *Dz.*

Henri Moissan. Darstellung und Eigenschaften des Calciumnitrids [1]). — Stickstoff wirkt auf Calcium bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein. Dagegen bildet sich Calciumnitrid, Ca_3N_2, wenn man Calcium im Nickelschiffchen im Stickstoffstrome durch zwei Stunden erhitzt. Calciumnitrid bildet durchsichtige, hellbraune Krystalle. Die bisherigen Angaben in der Literatur, dafs das Calcium ein gelbes Metall wäre, rühren davon her, dafs das unreine Calcium durch einen Gehalt an Calciumnitrid eine gelbe Farbe aufweist. Beim Erhitzen im Wasserstoffstrome wird das Nitrid unter Bildung von Ammoniak und Calciumhydrür reducirt. Durch Chlor und Brom wird es schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr energisch angegriffen, während Jod erst beim Erhitzen einwirkt. An der Luft verbrennt das Calciumnitrid unter Erglühen; im Schwefeldampf wird es bei 500° unter Bildung von Schwefelcalcium zersetzt; Phosphor wirkt unter Bildung von Calciumphosphid ein. Bor und Silicium sind bei 1000° ohne Einwirkung. Wird ein Gemisch von Calciumnitrid und Kohlenstoff während 15 Monaten auf 800° erhitzt, so tritt keine Reaction ein. Dagegen entsteht schon nach kurzer Zeit Calciumcarbid, wenn man das Erhitzen mittelst eines Stromes von 950 Amp. und 45 Volt vornimmt. In einer Stickstoffatmosphäre wurde beim Erhitzen eines Gemenges von Calciumnitrid und Kohlenstoff bei einer Temperatur von 1200° das Cyanid in kleinen Mengen erhalten. Natrium, Kalium und Magnesium im Vacuum mit Nitrid erhitzt wirken nicht ein. In einem Strome von Stickstoffdioxyd tritt oberhalb dunkler Rothgluth langsam Oxydation des Nitrids ein. Verdünnte Mineralsäuren reagiren mit dem Nitrid bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung der entsprechenden Calcium- und Ammoniumsalze; sehr concentrirte Säuren sind ohne Einwirkung. Wird absoluter Alkohol im Rohre mit Nitrid erhitzt, so entsteht Ammoniak und Calciumäthylat nach der Gleichung $6\,C_2H_5OH + Ca_3N_2 = 3\,(C_2H_5O)_2Ca + 2\,NH_3$. Chloräthyl wird bei dunkler Rothgluth durch das Nitrid langsam zersetzt, wobei Chlorcalcium und Methan sich bildet. Mit kaltem Wasser reagirt das Calciumnitrid unter Bildung von Ammoniak und Calciumhydroxyd sehr energisch. Gelingt es einmal, Calcium aus Kalk technisch im elektrischen Ofen darzustellen, so könnte die Bildung von Ammoniak

[1]) Compt. rend. 127, 497—501.

aus dem Calciumnitrid dazu dienen, das Problem der Gewinnung von Ammoniak aus dem Luftstickstoff zu ermöglichen. Die vorgenommenen Analysen geben mit den berechneten gut übereinstimmende Werthe. Das Calciumnitrid hat demnach die gleiche Zusammensetzung wie das entsprechende Nitrid des Baryums und Strontiums. *Dz.*

A. Barillé. Ueber Dicalciumphosphat[1]). — Wird Monocalciumphosphat mit Ammoniak versetzt, so entsteht neben gelöstem Ammonphosphat ein Niederschlag von Dicalciumphosphat. Aus dem Filtrate wird durch Chlorcalcium Dicalciumphosphat ausgefällt unter gleichzeitiger Bildung von Ammoniumchlorid. Diese Reaction verläuft nicht glatt und dürfte nach folgenden Gleichungen vor sich gehen:

1. $12(NH_4)_2HPO_4 + 12\,CaCl_2 = 24\,NH_4Cl + 3\,Ca_3(PO_4)_2 + 3\,CaH_4(PO_4)_2$,
2. $3\,CaH_4(PO_4)_2 = Ca_3(PO_4)_2 + 4\,H_3PO_4$ (durch Einwirkung von Wasser),
3. $4\,Ca_3(PO_4)_2 + 4\,H_3PO_4 = 12\,CaHPO_4$.

Für die Darstellung des Dicalciumphosphats empfiehlt der Verfasser folgende Arbeitsweise: 1 kg weifsgebrannte Knochenasche wird mit heifsem Wasser angerührt und successive mit 1,454 kg roher Salzsäure versetzt. Ist die Reaction beendigt, so werden 3 Liter heifses Wasser zugegeben, wodurch Monocalciumphosphat und Chlorcalcium in Lösung gehen. Die filtrirte Lösung wird auf 10 Liter verdünnt und in dieselbe *langsam* ein Gemisch von 442 g Ammoniak (0,925) mit dem 20 fachen Gewicht Wasser einfliefsen gelassen. Der abfiltrirte Niederschlag von Dicalciumphosphat wird mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaction gewaschen und bei 60° getrocknet. Das Salz bildet ein leichtes, schneeweifses, aus glänzenden, hexagonalen Blättchen bestehendes Pulver, krystallisirt mit $4\,H_2O$ und ist in 6000 Thln. Wasser löslich. Die Lösung zersetzt sich beim Kochen nicht. In kohlensäurehaltigem Wasser ist das Dicalciumphosphat zu 0,069 Proc. löslich; es dürfte geeignet sein, das Tricalciumphosphat in der Medizin zu ersetzen. *Dz.*

A. Barillé. Calciumhydrophosphatlösung[2]). — Diese Lösung wird hergestellt, indem man zu der möglichst concentrirten, wässerigen Lösung des Dicalciumphosphats 10 proc. Salzsäure in der Menge von 6,43 ccm für je 1 g Phosphat zusetzt. Die meist etwas trübe Lösung wird durch Absetzenlassen geklärt. *Dz.*

---

[1]) Pharm. Centr.-H. 39, 24—25; Ref. Chem. Centr. 69, I, 434—435. — [2]) Pharm. Centr.-H. 39, 25; Ref. Chem. Centr. 69, I, 435.

Jules Joffre. Ueber die Löslichkeit des Tricalciumphosphats und des Apatits in Wasser[1]). — Obwohl die Löslichkeit von Tricalciumphosphat bereits mehrfach Gegenstand von Untersuchungen war, hat Verfasser diesbezüglich wieder Versuche angestellt mit Rücksicht auf die Wichtigkeit dieser Frage für die Pflanzenphysiologie. Das Phosphat wurde während zweier Monate mit Wasser versetzt stehen gelassen, hierauf filtrirt und die Menge der gelösten Phosphorsäure als Molybdat ermittelt. Die Einwirkungsdauer wurde auf zwei Monate beschränkt, da Versuche ergaben, dafs bei längerer, selbst mehrjähriger Dauer gleiche Zahlen erhalten wurden. Die Versuche ergaben, dafs in einem Liter Wasser 0,009 g Tricalciumphosphat, aber nur 0,002 g Apatit sich lösen. In einem mit Kohlensäure gesättigtem Wasser lösen sich 0,153 g Tricalciumphosphat, aber nur 0,014 g Apatit. Das Wasser, welches die Wurzeln der Pflanzen bespült, enthält Kohlensäure und löst daher erhebliche Mengen der Phosphate; doch ist zu berücksichtigen, dafs in diesem Falle keineswegs mit Kohlensäure *gesättigtes* Wasser vorliegt, also auch die Löslichkeit nicht den angegebenen Werth erreicht. Im Falle das Tricalciumphosphat im gelatinösen Zustande sich befindet, geht die Lösung leichter vor sich. Die Löslichkeit des Apatits ist nach den angegebenen Zahlen eine bedeutend kleinere als die des Tricalciumphosphats, wonach das letztere dem Apatit als Düngemittel vorzuziehen wäre. *Dz.*

Henri Moissan. Analyse einiger technischer Proben von Calciumcarbid[2]). — Zu Beginn der Calciumcarbidfabrikation wurde ein sehr unreines Product hergestellt, da die verwendeten Ausgangsmaterialien von ungenügender Reinheit waren. Mit der Zeit gelang es, durch passende Wahl der Rohmaterialien ein reineres Product zu erhalten. Man erhält im Handel ein homogenes, gut geschmolzenes Calciumcarbid, welches einen schön krystallinischen Bruch mit braunrothem, krystallinischem Reflex aufweist. Diesem Producte soll man für die Acetylengewinnung den Vorzug geben. Eine genaue Analyse des Carbids ist immer empfehlenswerth. Grofse Schwierigkeiten macht bei der Härte des Productes eine gute Probenahme. 1 g Calciumcarbid sollte theoretisch 349 Liter Acetylengas liefern. Von gutem Carbid wurden in Wirklichkeit 292,81 bis 318,77, von schlechteren, porösen, grauen Sorten von nicht krystallinischem Bruche nur 228,6 bis 260 Liter Acetylen entwickelt. Wichtig ist die Analyse des bei der Bildung des Acetylens resultirenden Rückstandes. 10 g Calciumcarbid wurden

[1]) Bull. soc. chim. [3] 19, 372—375. — [2]) Compt. rend. 127, 457—463.

durch eine Zuckerlösung zersetzt, so dafs der Kalk in Lösung blieb. Der abfiltrirte Rückstand wurde zunächst mit Zuckerwasser, hierauf mit kohlensäurefreiem, reinem Wasser und endlich mit Alkohol und Aether gewaschen und bei 40° im Vacuum getrocknet. Bei der Behandlung mit verdünnter Salzsäure gehen Eisen, Kalk, Thonerde, Phosphor zum Theil in Lösung, während Kohlenstoff, Silicium, Graphit ungelöst bleiben. Wendet man hierauf concentrirte Salzsäure an, so gehen dann noch Kalk, Eisen, Silicium in Lösung. Nach der Behandlung mit Zuckerwasser betrug der Rückstand 3,2 bis 3,9 Proc., nach der Behandlung mit 10proc. Salzsäure 1,4 bis 2,4 Proc., nach Anwendung von concentrirter Salzsäure 1,1 bis 2,2 Proc. Bei Einhaltung dieser Arbeitsweise und bei der mikroskopischen Untersuchung der Rückstände konnten die einzelnen Verunreinigungen des Calciumcarbids nachgewiesen werden. Silicium ist hauptsächlich als Kohlenstoffsilicium vorhanden, welches leicht an den blau oder grün gefärbten Krystallen erkannt werden kann. In Folge seiner hohen Dichte (3,12) und seiner Beständigkeit kann es leicht von den anderen Substanzen getrennt werden. Manchmal finden sich auch Calcium-Silicium und krystallisirte Kieselsäure vor. Es wurde *kein* Calciumcarbid beobachtet, welches an der Luft bei der Einwirkung von wenig Wasser in Folge Entbindung von Siliciumwasserstoff entflammte. Bei der Behandlung des Rückstandes mit concentrirter Salzsäure wurde aber Siliciumwasserstoff beobachtet. Schwefel findet sich im Calciumcarbid als Schwefelcalcium und Schwefelaluminium vor. Bei Vorhandensein einer gewissen Menge Schwefelcalcium entsteht bei der Zersetzung mit Wasser eine organische Schwefelverbindung, die sich vom Schwefelwasserstoff unterscheidet. Passirt das diese Verbindung enthaltende Gas Röhren mit Kupfernitrat oder Bleinitrat, so kann in den Verbrennungsproducten Schwefelsäure nachgewiesen werden. Eisen findet sich als Eisensilicid und als Eisenkohlenstoffsilicid, Phosphor als Phosphorcalcium. In einigen Proben wurde Graphit gefunden, welcher energisch Calcium und Silicium zurückhält. Diamant konnte bei sorgfältiger Untersuchung in keiner Probe gefunden werden. *Dz.*

Henri Moissan. Ueber die Farbe des Calciumcarbids[1]. — Die braunrothe Farbe des Calciumcarbids rührt nur von Verunreinigungen her. Enthält das Calciumcarbid keine Spur Eisen, so ist es durchsichtig wie Lithiumcarbid. Wird metallisches Calcium mit amorphem, durch rasche Zersetzung des Acetylens her-

[1]) Compt. rend. 127, 917—918.

gestellten Kohlenstoff im Porcellantiegel auf Rothgluth erhitzt, so erhält man weifses Calciumcarbid, welches, unter dem Mikroskop betrachtet, aus durchsichtigen Krystallen besteht und welches mit Wasser Acetylen entwickelt. Ein ähnliches Product erhält man beim Erhitzen von Calciumhydrür bezw. Calciumnitrid mit reinem Kohlenstoff. Das Calciumcarbidammoniakacetylen, $C_2Ca, C_2H_2 . (NH_3)_4$, welches bei — 60° durch Einwirkung von Acetylen auf Calciumammonium entsteht, giebt beim Calciniren ein schön weifses Carbid, welches unter dem Mikroskop durchsichtig erscheint. Wird dieses weifse Calciumcarbid mit einer geringen Menge Eisenoxyd im elektrischen Ofen in einem Tiegel aus reinem Graphit geschmolzen, so erhält man ein dem gewöhnlichen Carbid dem Aussehen nach gleiches Product. *Dz.*

A. Lacroix. Ueber den Ktypeït, eine neue, vom Calcit und Aragonit verschiedene Form des Calciumcarbonats[1]). — Die bisher bekannten zwei Modificationen des Calciumcarbonats sind der Kalkspath und der Aragonit. In dem bisher für Aragonit angesehenen Karlsbader Sprudelstein und in dem Erbsenstein von Hammam-Meskoutine (Algerien) hat Verfasser eine dritte Modification nachgewiesen. Diese Erbsensteine, welche eine Gröfse von mehreren Centimetern im Durchmesser erreichen können, bestehen gewöhnlich aus faserigem Aragonit. Dagegen erwiesen sich die emailweifsen Schalen bei gewöhnlichem Lichte als eine durchaus homogene Masse. Bei parallel polarisirtem Lichte zeigt sich ein schwarzer Kreis, dessen zahlreiche Unregelmäfsigkeiten an das bei Stärkekörnern beobachtete erinnern. Zum Unterschiede von Calcit und Aragonit, welche bekanntlich stark lichtbrechend und optisch negativ sind, ist das Lichtbrechungsvermögen dieser neuen Modification ein ziemlich schwaches. Durch Stofs wird die Structur dieser Pisolithe nicht geändert, wohl aber durch den Einflufs der Wärme, indem bei beginnender Rothgluth Decrepitation unter heftigem Knall eintritt. Die hierbei erhaltenen, sehr dünnen Schalen zeigen den Beginn der Umwandlung in Kalkspath. Durch anhaltendes Erhitzen kann diese Umwandlung zu einer vollständigen gemacht werden. Stücke, welche mit dem Hammer vorher schwach angeschlagen werden, gehen bei vorsichtigem Erhitzen in Kalkspath über, ohne ihre Structur einzubüfsen. Die Dichte ist wegen der Einschlüsse von Aragonit nicht genau festzustellen, erreicht jedoch nicht diejenige des Kalkspaths. Als Ursache des Zerspringens beim Erhitzen werden Spannungsverhältnisse an-

[1]) Compt. rend. 126, 602—605.

genommen, nicht Folgen von Molekularumlagerung, da sich Schalen von decrepitirten Pisolithen vorfanden, die keinerlei Umänderung zeigten. Das eigenthümliche optische Verhalten des Minerals könnte darauf zurückzuführen sein, dafs dasselbe ein doppeltbrechendes Colloid vorstellt; es wäre aber auch möglich, das dasselbe auf der innigen Vermengung mit Aragonit beruht. *Dz.*

F. P. Treadwell und M. Reuter. Ueber die Löslichkeit der Bicarbonate des Calciums und Magnesiums [1]). — Die Bicarbonate, speciell die der alkalischen Erden, wurden auf ihre Existenz und auf die Löslichkeit in kohlensäurefreiem und kohlensäurehaltigem Wasser untersucht. Die Versuche wurden mit den Bicarbonaten des Calciums, Magnesiums, Natriums durchgeführt. Die sorgfältig gewählten Versuchsanordnungen sind an der Hand von Figuren erläutert, die erhaltenen Versuchsergebnisse in Tabellen und Curvenbildern zusammengefafst. Die Versuche mit Natriumbicarbonat zeigten, dafs Lösungen dieses Salzes bei längerem Stehen sich merklich zersetzen. Dies steht in Uebereinstimmung mit der Thatsache, dafs Lösungen von Natriumbicarbonat, wie sie in der Titriranalyse verwendet werden, nach längerem Stehen in verschlossenen Flaschen von Schott'schem Glase Phenolphtaleïn röthen und dafs beim Abkühlen auf 0° die Röthung wohl geringer wird, aber nicht gänzlich verschwindet, was auf gebildetes Natriumcarbonat zurückzuführen ist. — Die Ergebnisse der Untersuchung werden wie folgt zusammengefafst: 1. Calciumbicarbonat besteht als solches in wässeriger Lösung; seine Löslichkeit beträgt im Liter bei 15° C. und mittlerem Barometerstand 0,3850 g. 2. Magnesiumbicarbonat besteht in Lösung nicht ohne Anwesenheit von *freier* Kohlensäure; bei einem partiellen Druck von Null hat man ein Gemisch von Bicarbonat und Carbonat; dieses enthält bei 15° C. und dem mittleren Barometerstande im Liter 1,9540 g Bicarbonat und 0,7156 g Carbonat. 3. Die Löslichkeit des Calciumbicarbonats wird durch verdünnte Kochsalzlösungen (ca. $^1/_{10}$ normal) nicht wesentlich beinträchtigt. *Dz.*

C. Kippenberger. Notiz zur Chemie der Bicarbonate des Calciums und Magnesiums [2]). — Treadwell und Reuter haben in ihrer Arbeit (siehe vorstehendes Referat) einige Stellen der Arbeiten des Verfassers, die sich auf die Existenz des Magnesiumbicarbonats und die Löslichkeit des Calciumcarbonats in concentrirter Kochsalzlösung beziehen, ungenau wiedergegeben. Verfasser stellt dies unter Anführung des Wortlautes aus seinen sich

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 17, 170—204. — [2]) Daselbst 18, 413—417.

darauf beziehenden Arbeiten[1]) richtig und weist darauf hin, dafs die Versuchsergebnisse der oben genannten Autoren mit seinen früheren Angaben in guter Uebereinstimmung stehen. *Dz.*

F. P. Treadwell. Berichtigung[2]). — Die von Kippenberger gebrachte Richtigstellung wird vom Verfasser anerkannt. Er giebt zu, dafs die in seiner mit Reuter mitgetheilten Arbeit angegebenen Versuche über die Löslichkeit des Magnesiumcarbonats in kohlensäurehaltigem Wasser die früheren Angaben Kippenberger's bestätigen und dafs letzterer auch schon die Möglichkeit der Existenzfähigkeit des Calciumbicarbonats angedeutet habe. *Dz.*

Andrew Gray u. J. J. Dobbie. Ueber die Beziehung zwischen den elektrischen Eigenschaften und der chemischen Zusammensetzung verschiedener Glassorten[3]). — Von den Verfassern war früher festgestellt worden, dafs Kali- und Natronkalkgläser ein höheres Leitvermögen zeigen als Flintgläser. Zur Vervollständigung unserer Kenntnisse über den Zusammenhang zwischen elektrischen Eigenschaften und der Zusammensetzung der Gläser haben die Verfasser einige Glassorten von Schott u. Co. in Jena und von Powell and Sons in London in der früher[4]) beschriebenen Weise bezüglich ihrer Leitfähigkeit und der Dielektricitätsconstante geprüft.

Chemische Zusammensetzung in Procenten und in Molekülen	Dichte	Specifischer Widerstand in Ohm	Dielektricitätsconstante
50,5 SiO_2, 42,14 PbO, 0,41 (Al_2O_3 + Fe_2O_3), 6,93 K_2O = 22 SiO_2 . 5 PbO, 2 K_2O	3,495	Nicht mefsbar. $> 18000 \times 10^{10}$ bei 130° C.	7,966 bei 15° C. 7,630 bei 120° C.
44,5 SiO_2, 46,6 PbO, 0,4 As_2O_3, 8 K_2O, 0,5 Na_2O = 17 SiO_2, 5 PbO, 2 K_2O	3,591	Wegen der Gröfse nicht mefsbar. $> 35000 \times 10^{10}$ bei allen Temperaturen bis 135° C.	7,991 bei 14° C.
33 SiO_2, 12 B_2O_3, 6 Al_2O_3, 1 MnO, 48 BaO = 28 SiO_2, 16 BaO, 3 Al_2O_3, 9 B_2O_3	3,565	$> 59000 \times 10^{10}$ bei allen Temperaturen bis 140° C.	8,5. Unabhängig von der Temperatur
67,6 SiO_2, 8 B_2O_3, 0,4 MnO, 0,9 ZnO, 5,0 MgO, 10,0 Na_2O = 20 SiO_2, 2 ZnO, 2 MgO, 3 Na_2O, 2 B_2O_3	3,493	$596,5 \times 10^{10}$ bei 43° C. $0,200 \times 10^{10}$ bei 140° C.	7,54 bei 15° C.

[1]) JB. f. 1894, S. 567. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. **18**, 418—419. — [3]) Lond. R. Soc. Proc. **63**, 38—44; Chem. News **77**, 143—145. — [4]) Lond. R. Soc. Proc. 1884, Nr. 231.

In der vorstehenden Tabelle sind die Messungsresultate zusammengestellt. *Kpl.*

C. Liebermann. Warnung vor alkalischen Glassorten [1]). — Im Handel befinden sich Reagensgläser, die mit vielen Indicatoren schon in der Kälte stark alkalische Reaction zeigen, die auch durch Auskochen mit Salzsäure und Auswässern sich nicht dauernd vertreiben läfst. *Kpl.*

E. Hoyer. Analyse einer für chemische Zwecke ungeeigneten Glassorte [2]). — Die Glassorte, vor deren Anwendung Liebermann (vgl. vorstehendes Referat) warnte, hat die Zusammensetzung:

SiO_2	= 66,52 Proc.	Fe_2O_3, Al_2O_3	0,48 Proc.,
Na_2O	= 24,52 „		
CaO	= 7,81 „		

während normale Natrongläser 11 bis 16 Proc. Na_2O und ca. 7 bis 15 Proc. CaO enthalten. Das gepulverte Glas zieht Feuchtigkeit an; ca. 2,2 g desselben gaben beim achtstündigen Kochen mit destillirtem Wasser 0,262 g Na_2O ab. *Kpl.*

A. Granger. Keramik und Glasfabrikation [3]). — An der Hand umfangreicher Tabellen wird die Frage nach dem Zusammenhange der *Ausdehnung* der Gläser und ihrer chemischen Zusammensetzung, d. h. der Einflufs des Zusatzes gewisser Stoffe auf den Ausdehnungscoëfficienten, behandelt. Besondere Berücksichtigung finden die *Silicate* von Kalium, Natrium, Blei und Lithium, die entsprechenden *Borate* und *Borosilicate*. Eine auszugsweise Wiedergabe der Ergebnisse ist jedoch nicht angängig, weswegen auf das Original verwiesen sei. Der letzte Theil der Arbeit ist der Besprechung der technischen Anwendung des *Pandermits*, eines dem Borocalcit ähnlichen Minerals, gewidmet. *Kpl.*

L. Barthe. Ueber die Emaillen von Speisegeräthschaften [4]). — Bei der qualitativen Prüfung von vier verschiedenen französischen Emaillen auf Kochgeräthen wurden nur gefunden Kieselsäure, Zinn, Aluminium, Zink, Kalk, Kalium und in Spuren Eisen und Kobalt. Arsen, Blei oder Borsäure waren nicht vorhanden, so dafs die vielfach ausgesprochenen Befürchtungen über die Schädlichkeit emaillirter Geschirre für die Gesundheit nicht begründet zu sein scheinen. *Kpl.*

---

[1]) Ber. 31, 1818. — [2]) Chemikerzeit. 22, 1033. — [3]) Monit. scientif. [4] 12, II, 681—690. — [4]) J. Pharm. Chim. [6] 8, 105—109.

Strontium. Baryum. Radium.

A. Herzfeld und K. Stiepel. Das Brennen von kohlensaurem Strontian und Strontianhydrat [1]). — Zu den Versuchen wurde präcipitirtes kohlensaures Strontian verwendet. Bei einstündigem Erhitzen desselben auf 1100° C. wurde kein Strontian erhalten. Bei einstündigem Erhitzen auf 1190° C. wurde 37 Proc. Strontian gebildet, bei ebenso lang andauerndem Erhitzen auf 1250° war das kohlensaure Strontian gebrannt. Das verwendete Strontianhydrat wurde vorher bei 110° im Vacuum getrocknet. Bei einstündigem Erhitzen auf 590° C. wurden 3 Proc. SrO gebildet, bei 650° C. 14 Proc. SrO; bei einstündigem Erhitzen auf 710° C. war die Umwandlung in SrO eine vollständige. *Dz.*

A. Mourlot. Ueber die Krystallisation der wasserfreien Sulfide des Calciums und Strontiums [2]). — Werden im elektrischen Ofen die Sulfate des Calciums und Strontiums mit Kohle erhitzt, so erhält man durch Carbide verunreinigte Sulfide. Wenn man aber hierbei die Erhitzungsdauer nur auf vier Minuten beschränkt bei Anwendung eines Stromes von 1000 Amp. und 60 Volt und einer genügend grofsen Menge Substanz, so wird die gleichzeitige Bildung von Carbiden vermieden, und man erhält nur die krystallisirten Sulfide. Es gelingt aber auch die letzteren herzustellen, wenn man die amorphen Sulfide in einem Kohleschiffchen im elektrischen Ofen erhitzt. Das krystallisirte Schwefelcalcium CaS hat ein specifisches Gewicht von 2,8, das krystallisirte Schwefelstrontium ein solches von 3,7. Beide Sulfide krystallisiren im cubischen System und sind auf polarisirtes Licht ohne Einwirkung. In ihren chemischen Eigenschaften sind sie jenen des krystallisirten Baryumsulfids ähnlich. Durch chemische Agentien werden sie schwieriger angegriffen als das amorphe Sulfid. Kohlenstoff im elektrischen Ofen bei Anwendung eines Stromes von 1000 Amp. und 50 Volt auf die krystallisirten Sulfide zur Einwirkung gebracht, bildet in zehn Minuten die entsprechenden Carbide, wobei nur Spuren von Schwefel zurückbleiben. *Dz.*

José Rodriguez Mourelo. Ueber phosphorescirende Strontiumsulfid enthaltende Gemische [3]). — Die Versuche über die Phosphorescenz des Strontiumsulfids in Gemischen wurden fortgesetzt. Aus den Versuchen ist zu ersehen, dafs mindestens $2^1/_2$ Proc. activer Substanz nothwendig sind, um die Phosphorescenz

[1]) Zeitschr. Ver. Rüb.-Ind. 1898, S. 833. — [2]) Compt. rend. **127**, 408—410. — [3]) Daselbst **126**, 1508—1510.

hervorzurufen. Bei einem höheren Gehalte vermehrt sich die Phosphorescenz mit dem Gehalte an activer Masse. Die Intensität der Phosphorescenz kann erhöht werden, wenn man dem Gemenge von Baryumsulfat, Schwefel und Carbonaten vor dem Glühen geringe Mengen von Natriumcarbonat, Natriumchlorid oder Wismuthsubnitrat zusetzt. Die Farbe der Phosphorescenz liegt zwischen den Farben, welche den in der Mischung vorhandenen Substanzen eigenthümlich sind. Man kann eine ganze Reihe von Farbnüancen erhalten durch die Mischung von Gelb, Violett und Grün. Gewöhnlich herrscht das letztere vor, vielleicht aus dem Grunde, weil in den untersuchten Fällen die Phosphorescenz des Strontiumsulfids die lebhafteste ist. Die günstigste Temperatur für die Herstellung phosphorescirender Mischungen ist Kirschrothgluth. *Dz.*

José Rodriguez Mourelo. Ueber die Zusammensetzung der phosphorescirenden Strontiumsulfide [1]). — Als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Strontiumsulfid wurde einmal ein Cölestin verwendet, welcher 98,65 Strontiumsulfat neben 1,03 Proc. Calciumsulfat, 0,02 Chlornatrium und 0,26 Proc. Wasser enthielt, ein anderes Mal ein künstliches Sulfat von rein weifser Farbe. Beide Substanzen waren eisenfrei. Andererseits wurde bei den Versuchen natürlicher Strontianit mit einem Gehalte von ca. 90 Proc. Strontiumcarbonat, 8,4 Proc. Calciumcarbonat neben geringen Mengen schwefelsauren Baryt und Gyps verwendet. Es zeigte sich bei den Versuchen, dafs man bei Anwendung von reinen Ausgangsmaterialien, sowie ganz trockenem Schwefelwasserstoffgas, starkem Erhitzen und langsamer Abkühlung ein reines, weifses granulirtes Strontiumsulfid erhält, welches *nicht* phosphorescirt. Wird nun aber das so erhaltene Product in einem Tiegel drei Stunden lang bei Rothgluth erhitzt, so erhält man nunmehr ein phosphorescirendes Product, das 0,87 Proc. Strontiumsulfat enthält. Die Substanz hat das Aussehen, als wenn sie zum Schmelzen gebracht und dann granulirt worden wäre, obwohl die Ausgangsmaterialien im gepulverten Zustande zur Anwendung gelangten. *Dz.*

José Rodriguez Mourelo. Ueber die Zusammensetzung der phosphorescirenden Strontiumsulfide [2]). — Geringe Mengen von Strontiumsulfat, Natriumsulfid, Chlornatrium und Wismuthoxyd im Strontiumsulfid bedingten eine glänzende und andauernde Phosphorescenz; noch nach zwei Jahren phosphorescirte das Product in unverminderter Stärke. Nach den durchgeführten Untersuchungen ist in diesem Falle das Wismuth in Form seines Subnitrats die

[1]) Compt. rend. 127, 229—231. — [2]) Daselbst, S. 372—374.

eigentliche wirksame Substanz; die Wirksamkeit derselben kommt aber erst bei Gegenwart alkalischer Verbindungen zur Entfaltung. Die besten Resultate wurden erzielt bei Anwendung von 2 g Wismuthsubnitrat, 100 g Strontiumcarbonat, 2 g Natriumcarbonat und 0,12 g Natriumchlorid. Mit geringeren Mengen ist die Phosphorescenz weniger intensiv. Wird die dreifache Menge verwendet, so ist das erhaltene graue Product, selbst nachdem es längere Zeit dem Lichte ausgesetzt worden war, nicht mehr phosphorescirend. Das Subnitrat des Wismuths, sowie das reine Strontiumsulfid sind als solche nicht phosphorescirend, ebenso das Strontiumsulfat. Ihre Mischung bezw. die Lösung des Subnitrats und des Sulfats im Strontiumsulfid nach den angegebenen Mengenverhältnissen ruft eine intensive Phosphorescenz hervor. *Dz.*

José Rodriguez Mourelo. Ueber die Zersetzung von Strontiumthiosulfat und Strontiumsulfit beim Erhitzen und über die Bildung von phosphorescirendem Strontiumsulfid[1]). — Wird Strontiumthiosulfat durch Erhitzen zersetzt, so erhält man immer ein Gemenge von Strontiumsulfid, Schwefel und Strontiumsulfat, entsprechend der Gleichung: $4\,S_2O_3Sr = SSr + 4\,S + 3\,SrSO_4$. Die Zersetzung beginnt bei Rothgluth; je nach der eingehaltenen Temperatur und der Dauer des Erhitzens variirt die Zusammensetzung des erhaltenen Gemenges. Werden 200 g Thiosulfat drei Stunden auf lebhafte Rothgluth erhitzt, so besteht das erhaltene Product fast vollständig aus Sulfat. Wird dieses während einer Stunde den directen Sonnenstrahlen ausgesetzt, so zeigt sich eine sehr schwache, wenig andauernde Phosphorescenz von nicht ausgesprochener Farbe. Bei richtiger Arbeitsweise gelingt es aber, die Zersetzung nach der angegebenen Gleichung durchzuführen. Der erhaltene Rückstand zeigt dann die gröfste Phosphorescenz von grünlich gelber Farbe. Auch das Sulfit wird bei langandauerndem Erhitzen vollständig in Sulfat verwandelt und zeigt dann keine Phosphorescenz. Wird aber die Temperatur und die Erhitzungsdauer entsprechend regulirt, so erhält man ein Gemisch von Sulfid und Sulfat entsprechend der Gleichung: $4\,SrSO_3 = 3\,SrSO_4 + SrS$. Die Phosphorescenz hängt von der Menge des in dem erhaltenen Gemische vorhandenen Strontiumsulfids ab. Es sind also nicht, wie früher behauptet wurde, Verunreinigungen, welche auf die Intensität der Phosphorescenz von Einflufs sind, sondern dieselbe hängt von der Menge des Strontiumsulfids ab, welches in einer nicht phosphorescirenden Substanz, dem Strontiumsulfat,

[1]) Compt. rend. **126**, 420—423.

vertheilt ist. Es wurden auch Versuche angestellt, um festzustellen, ob die durch Zersetzung des Strontiumthiosulfats und -Sulfits entstehenden Gemenge phosphorescirend sind, wenn sie in nicht phosphorescirender Substanz vertheilt sind. Beispielsweise wurde ein Gemenge von 73,07 Proc. Strontiumhyposulfit in 26,92 Proc. NaCl drei Stunden auf Rothgluth erhitzt und die erhaltene Schmelze von grauer Farbe dem directen Tageslichte ausgesetzt. Es entwickelte sich dabei eine gelblichgrüne Phosphorescenz, welche ebenso intensiv war, wie die der Zersetzungsproducte des Thiosulfats, ohne dafs Natriumchlorid beigemischt war. Aehnliche Resultate wurden bei einem Versuche mit Strontiumsulfit und Natriumchlorid erhalten. *Dz.*

José Rodriguez Mourelo. Ueber die Eigenschaften des phosphorescirenden Strontiumsulfids[1]). — Es wurde untersucht, ob stark phosphorescirendes Strontiumsulfid, wenn es mit unwirksamen, also nicht phosphorescirenden Substanzen, wie Strontium-, Baryum-, Calciumsulfat, vermengt wird, auf letztere seine Phosphorescenzwirkung überträgt. 50 g Strontiumsulfid und 50 g Strontiumsulfat wurden sorgfältig gemischt, drei Stunden hindurch auf lebhafte Rothgluth erhitzt. Die erhaltene pulverisirte und gesiebte Masse zeigte keine Phosphorescenz, nachdem sie 15 Minuten dem directen Lichte ausgesetzt worden war. Wurde nun aber noch 1 g des phosphorescirenden Sulfids zugesetzt und abermals drei Stunden erhitzt, so zeigte das erhaltene Product, nachdem es fünf Minuten lang dem Lichte ausgesetzt worden war, Phosphorescenz. Weitere Versuche wurden mit Gemischen von Strontiumsulfat, Strontiumcarbonat und Schwefel, sowie mit Baryum- bezw. Calciumsulfat an Stelle des Strontiumsulfats durchgeführt. In allen Fällen zeigte es sich, dafs, wenn auch die Masse gleichmäfsig phosphorescirend wurde, das ausstrahlende Licht schwächer ist, als wenn nur Strontiumsulfid vorhanden wäre. Relativ am stärksten war die Phosphorescenz bei Anwesenheit von Baryumsulfat in dem Gemische, am schwächsten, wenn Calciumsulfat in demselben enthalten war. *Dz.*

A. Herzfeld und K. Stiepel. Das Brennen von kohlensaurem Baryt und Barythydrat[2]). — Verfasser erhielten beim Erhitzen von kohlensaurem Baryt im Platintiegel in einem von Heinecke construirten Ofen während einer Stunde auf ca. 1600° eine geschmolzene, grauweifse Masse, welche frei von Kohlen-

[1]) Compt. rend. **126**, 904—906. — [2]) Zeitschr. Ver. Rüb.-Ind. 1898, S. 830—833.

säure war. Der Platintiegel wurde hierbei stark angegriffen. Porcellantiegel waren nicht genügend widerstandsfähig, da schon nach einstündigem Erhitzen von Baryumcarbonat auf 1450° in einem Porcellantiegel letzterer an einzelnen Stellen gänzlich durchgebrannt war, wobei die innere Wand mit einer hartgeschmolzenen Masse überzogen war. Bei Verwendung gröfserer Tiegel und Mengen kohlensauren Baryt befand sich ein Theil des Baryts zusammengesintert, aber sonst unverändert vor. Versuchte man Barythydrat in einem Porcellantiegel zu brennen, so war schon bald oft der ganze untere Theil des Tiegels für das geschmolzene Barythydrat durchlässig. Am geeignetsten für das Brennen von Baryumcarbonat erwiesen sich Porcellantiegel, welche innen mit einer etwa 1 cm dicken Graphitschicht ausgeschmiert waren. In einem solchen Tiegel konnte innerhalb einer Stunde der kohlensaure Baryt bei 1400° C. vollständig gebrannt werden. Bildung von Baryumhyperoxyd wurden bei diesen Versuchen nicht beobachtet. Barythydrat in einer Porcellanretorte eine Stunde auf 1400° erhitzt, ergab bei darauffolgender Behandlung mit geschmolzener Borsäure nur 1 g Wasser, gegenüber der berechneten Menge von 5 g Wasser, ab. Der kohlensaure Baryt scheint schon vor seiner Umwandlung in Baryumoxyd zu schmelzen. *Dz.*

A. Mourlot. Ueber die Eigenschaften und die Krystallisation des wasserfreien Schwefelbaryums [1]). — Amorphes Baryumsulfid wird in einem Kohlenschiffchen in einer Kohlenröhre im elektrischen Ofen mittelst eines Stromes von 900 Amp. und 50 Volt zum Schmelzen erhitzt. Beim Erstarren erhält man das Baryumsulfid in Krystallen, welche auf polarisirtes Licht ohne Einwirkung sind. Die Krystalle erscheinen in dünner Schicht farblos, in dicker Schichte undurchsichtig und schwarz in Folge eines Gehaltes einer geringen Menge Kohle. Dasselbe Sulfid erhält man auch, wenn man ein Gemenge von Baryumsulfat mit Kohle im elektrischen Ofen während vier Minuten erhitzt. Die Härte des krystallisirten Baryumsulfids ist keine bedeutende, da weder Quarz noch Glas durch dasselbe geritzt werden. In seinen chemischen Eigenschaften unterscheidet es sich von dem amorphen Sulfid; es ist aber weit weniger veränderlich an der Luft, wird auch von verschiedenen Reagentien langsamer angegriffen. Fluor wirkt in der Kälte unter Feuererscheinung und Bildung von Fluorschwefel und Fluorbaryum ein. Sauerstoff verwandelt das erhitzte Sulfid vollständig in Sulfat. Mit Phosphorsäureanhydrid und Phosphoroxychlorid entsteht eine

[1]) Compt. rend. **126**, 643—646.

rothe Verbindung. Beim Erhitzen (10 Min.) mit Kohlenstoff im elektrischen Ofen wird das Sulfid in Baryumcarbid, C_2Ba, verwandelt. Mit oxydirenden Substanzen, wie z. B. Kaliumchlorat, reagirt es unter Feuererscheinung. *Dz.*

Georges Viard. Zersetzung von Monobaryum- und Monocalciumphosphat durch Wasser bei 100°[1]. — Joly und Sorel[2]) haben gezeigt, dafs das Dicalciumphosphat sich in Gegenwart von siedendem Wasser zersetzt. Verfasser prüfte den Einflufs von siedendem Wasser auf Monobaryumphosphat. Aus den in Tabellen angeführten Versuchsresultaten geht hervor, dafs die Zersetzung des Monobaryumphosphats bei 100° in gleicher Weise erfolgt, wie die Zersetzung durch kaltes Wasser. Der Grenzwerth des Verhältnisses der gesammten Phosphorsäure zur gebundenen Phosphorsäure ist bei 100° gleich 2,8, während er bei 15° gleich 2 war. Bei dem Monocalciumphosphat wächst der Grenzwerth zuerst rasch, wird dann constant und gleich 2,34, während er in der Kälte 1,5 beträgt. Bei der Einwirkung von Wasser bei 100° entsteht als Niederschlag das wasserfreie Dicalciumphosphat, $Ca_2H_2(PO_4)_2$, während mit kaltem Wasser das Hydrat $Ca_2H_2(PO_4)_2 + 4H_2O$ entsteht. *Dz.*

P. Curie, Mme. P. Curie und G. Bémont. Ueber eine neue stark radioactive Substanz in der Pechblende[3]. — Verfasser haben aufser dem früher aus der Pechblende isolirten wismuthähnlichen Polonium einen zweiten Körper isolirt, der dem Baryum sehr nahe steht. Die neue Substanz fällt mit dem Baryum zusammen, da sie in ihren Eigenschaften diesem sehr ähnlich ist. Verfasser glauben trotzdem, dafs hier ein neues Element vorliegt, da Baryumsalze für sich nicht radioactiv sind und nach den bisherigen Untersuchungen die Radioactivität eine atomare Eigenschaft ist. Löst man ferner das zuerst erhaltene active Baryumchlorid, das 60 mal stärker activ als Uran ist, in Wasser, so fallen auf Zusatz von Alkohol zuerst die radioactiven Bestandtheile, so dafs der Niederschlag viel stärker strahlt als der Rückstand in Lösung. Schliefslich wurde durch Fractioniren eine Substanz erhalten, die 900 mal stärker activ ist als Uran. Für das Vorhandensein eines neuen Elementes spricht auch die Thatsache, dafs die am stärksten activen Proben ein vom Baryum abweichendes Spectrum gaben. Dem neuen Element wird der Name *Radium* beigelegt. Das Atomgewicht des radioactiven Baryums ist gröfser als das des

[1]) Compt. rend. 127, 178—180. — [2]) JB. f. 1894, S. 574. — [3]) Compt. rend. 127, 1215—1217.

inactiven. Uran, Thor, Polonium und Radium reagiren auf die photographische Platte, und zwar die beiden letzten am stärksten. Ebenso verursachen Radium- und Poloniumstrahlen Fluorescenz am Baryumplatincyanürschirm, aber schwächer als Röntgenstrahlen. Uran und Thor sind hier nicht mehr wirksam. Verfasser machen schliefslich darauf aufmerksam, dafs hier eine Lichtquelle vorliegt, welche im Widerspruch mit dem Gesetz von Carnot ohne Energiequelle wirksam ist. *Mr.*

Eug. Demarçay. Ueber das Spectrum einer radioactiven Substanz [1]). — Verfasser hat auf Veranlassung des Ehepaares Curie das Spectrum einer Substanz untersucht, die der Hauptsache nach aus Chlorbaryum bestand und in welcher das Vorhandensein eines neuen Elementes vermuthet wurde. Die Substanz löst sich in mit Salzsäure schwach angesäuertem Wasser und liefert ein glänzendes Spectrum, das vom Verfasser photographisch aufgenommen wurde. Aufser den bekannten Linien des Baryums, Bleis und Calciums wurde eine Linie bemerkt, welche keinem bekannten Elemente anzugehören scheint. *Dz.*

Bor.

Norman Leonard. Das Atomgewicht des Bors [2]). — Bei der Erhitzung von Borax sind die Gewichtsverluste nicht constant, sondern je nach Zeit und Dauer der Erhitzung verschieden. Das liegt nicht nur an der Variabilität des Wassergehaltes des krystallisirten Borax und der Schwierigkeit, das Wasser völlig auszutreiben, sondern auch daran, dafs ein Theil der Borsäure und des Alkalis sich bei hoher Temperatur verflüchtigen. Es scheint, dafs der Glührückstand weniger Natron enthält, als der Formel $Na_2B_4O_7$ entspricht. Es ist deshalb die Calcination des Borax keine geeignete Methode der Atomgewichtsbestimmung. *Bdl.*

F. P. Armitage. Das Atomgewicht des Bors [3]). — Das Atomgewicht wurde aus der Bestimmung des Krystallwassers von Borax berechnet. Damit keine Verwitterung stattfinden könne, wurde das Trocknen des Borax derart vorgenommen, dafs das Salz mit Alkohol und Aether gewaschen und dann der Aether im Vacuum verdunstet wurde. Das Krystallwasser wurde über dem Bunsenbrenner, nicht aber durch ein Gebläse ausgetrieben. In dieser Weise fand man als Mittel für das Atomgewicht 10,959. Nach

[1]) Compt. rend. 127, 1218. — [2]) Chem. News 77, 104—105. — [3]) Daselbst, S. 78—79.

der von Rimbach[1]) angegebenen Titrationsmethode fand der Verfasser 10,928. — In der Discussion wurde gegen Atomgewichtsbestimmungen aus dem Wasserverlust vor allem eingewendet, daſs krystallwasserhaltige Salze häufig Wasser mechanisch eingeschlossen enthalten und stets eine Dissociationsspannung zeigen. *Hz.*

Edward Frankland. Die Werthigkeit des Bors[2]). — Copaux[3]) hat eine Verbindung beschrieben, die er durch Einwirkung von Natriumäthylat auf Borsäureäthyläther erhalten hat und für welche er die Formel $Na{-}B{\equiv}(OC_2H_5)_4$ annimmt. Verfasser erinnert nun daran, daſs er bereits 1876 nachstehende Verbindungen dargestellt hat, welche er als Ammoniakborsäuremethid und als Diborsäureäthopentaäthylat bezeichnet.

$$\begin{array}{ccccc} & H & & CH_3 & \\ & | & & | & \\ H{-} & N & = & B & {-}CH_3 \\ & | & & | & \\ & H & & CH_3 & \end{array} \qquad \begin{array}{ccccc} & OC_2H_5 & & OC_2H_5 & \\ & | & & | & \\ C_2H_5{-}O{-} & B & \equiv & B & {-}C_2H_5 \\ & | & & | & \\ & OC_2H_5 & & OC_2H_5 & \end{array}$$

Diese Körper beweisen, daſs Bor auch fünfwerthig auftreten und sich auch wie der Kohlenstoff mit sich selbst verbinden kann. Beide Körper zeigen einen bestimmten Siedepunkt und destilliren ohne scheinbare Veränderung. Verfasser hält die von Copaux aufgestellte obige Formel für nicht zutreffend und schlägt deshalb die folgende $Na{-}O.B(C_2H_5){\equiv}(OC_2H_5)_3$ vor. *Tr.*

Copaux. Volumetrische Bestimmung der Borsäure[4]). — Borsäure ist ohne Einfluſs auf die gelbe Färbung des Helianthins oder Orange Poirrier Nr. 3, die jedoch in Roth umschlägt, wenn es mit starken Säuren in Berührung kommt. Diese Eigenschaft gestattet es, mit Hülfe einer starken Säure das an die Borsäure gebundene Alkali in den Alkaliboraten zu bestimmen. Die freie Borsäure in wässeriger Lösung durch ein Alkali zu titriren, ist unmöglich. Genau kann man jedoch die Borsäure titriren, wenn die Flüssigkeit eine gewisse Menge Glycerin, Mannit oder irgend einen mehrwerthigen Alkohol enthält. Um das Alkali und die Borsäure in einem löslichen Borat zu bestimmen, bedient sich Verfasser einer wässerigen Natronlauge (ca. 10 g Hydrat pro Liter) und befreit dieselbe von Carbonat durch Kochen mit etwas gelöschtem Kalk. Ferner verwendet er eine alkoholische Glycerinlösung, die 2 Vol. Glycerin von 30° auf 1 Vol. Alkohol (95 Proc.) enthält. Die gewogene Substanz löst man in wenig Wasser (5 ccm), thut einige Tropfen Helianthin dazu und giebt Schwefelsäure oder Salzsäure bis zur Rosafärbung

---

[1]) Ber. 26, 164; JB. f. 1893, S. 10. — [2]) Compt. rend. 127, 798—799. — [3]) Daselbst, S. 719. — [4]) Daselbst, S. 756—759.

hinzu. Hieraus berechnet man das Alkali. Alsdann fügt man das doppelte Volumen der alkoholischen Glycerinlösung hinzu und titrirt nach Zufügen von zwei Tropfen Phtaleïn mit der titrirten Natronlauge bis zum Eintreten der Rosafärbung. Hierauf löst man eine bestimmte Menge (0,5 g) Borsäurehydrat, das durch Krystallisation gereinigt und im Vacuum getrocknet ist, in Wasser, dessen Volumen gleich der Summe der Volumina von Wasser, Säure und Alkali, die bei der vorhergehenden Operation verwendet wurden, fügt die gleiche Menge Glycerin hinzu, neutralisirt mit Natronlauge bei Gegenwart von Phenolphtaleïn und berechnet dann den Werth von 1 ccm Natronlauge als Bor oder Borsäure. Aus dem Verhältniſs der bei beiden Operationen verbrauchten Menge Natronlauge läſst sich dann der Gehalt an Borsäure in der untersuchten Substanz bestimmen. Durch einen besonderen Versuch überzeugt man sich vorher, ob die alkoholische Glycerinlösung in Gegenwart von Phenolphtaleïn durch einen Tropfen Natronlauge sich sofort rosa färbt. Zum Schluſs der Arbeit sind einige Beleganalysen angeführt. *Tr.*

Vadam. Bestimmung der Borsäure [1]). — Das bekannte Verfahren, die Borsäure in Gegenwart von Glycerin mit Natronlauge titrimetrisch zu bestimmen, hat Verfasser insofern modificirt, als er an Stelle von Glycerin Mannit verwendete. Der Farbenumschlag in Anwesenheit von Lackmus zum Blau ist sehr bestimmt und schärfer, als wenn man in Gegenwart von Glycerin arbeitet. Verfasser beschreibt dann noch die Bestimmung von Borsäure in Butter nach dieser Methode und spricht sich schlieſslich über die Theorie von Verbindungen, die aus Borsäure und mehrwerthigen Alkoholen entstehen, aus. *Tr.*

Clemente Montemartini. Bemerkungen über die quantitative Bestimmung der Borsäure [2]). — Schon in einer früheren Abhandlung, welche sich mit der quantitativen Bestimmung der Borsäure befaſst, hat Verfasser darauf hingewiesen, daſs die Methode von Gooch [3]), bei der man die Borsäure in ihren Methylester überführt und diesen über gewogenen Kalk leitet, den man dann glüht und von neuem wägt, gute Resultate giebt, während er die Methode von Rosenbladt [4]), die auf ähnlichem Princip fuſst, nicht für gut befunden hat. Die Methode von Thaddeeff [5]) ist complicirt und unbequem und die Gooch'sche

[1]) J. Pharm. Chim. [6] **8**, 109—111. — [2]) Gazz. chim. ital. **28**, I, 344—348. — [3]) Amer. Chem. J. **9**, 23; JB. f. 1887, S. 2413. — [4]) Zeitschr. anal. Chem. **26**, 20; JB. f. 1887, S. 2413. — [5]) Zeitschr. anal. Chem. **36**, 568; JB. f. 1897, S. 791.

Methode die einzige directe und genaue Methode zur Borsäurebestimmung. *Tr.*

Thomas S. Gladding. Borsäurebestimmung [1]). — Die Methode soll befriedigende Resultate geben und wird, wie folgt, ausgeführt: 1 g Substanz, in welcher die Borsäure bestimmt werden soll, spült man in einen Kolben (150 ccm) mit wenig 95 proc. Methylalkohol, fügt 5 ccm syrupöse Phosphorsäure hinzu und füllt dann die Flasche zwei Drittel voll mit 95 proc. Methylalkohol. Diese erste Flasche ist mit einer zweiten Flasche durch Schlauch verbunden und ist die zweite Flasche mit einem Kühler andererseits wieder verbunden, dessen Destillationsrohr mit einem Sammelgefäfs in Verbindung steht. Man erhitzt nun den ersten Kolben und regulirt die Wärmezufuhr der zweiten Flasche so, dafs die Menge des in diese Flasche destillirten Methylalkohols zwischen 15 und 25 ccm beträgt. Man destillirt so ca. eine halbe Stunde, bis das Destillat ca. 200 ccm beträgt. Alsdann neutralisirt man eine Mischung von 40 ccm Glycerin und 100 ccm Wasser sorgfältig unter Verwendung von Phenolphtaleïn als Indicator, fügt diese Mischung zum Destillat und titrirt dann mit Normallauge. Durch einen blinden Versuch ist eventuell der Säuregehalt der Reagentien zu ermitteln. *Tr.*

Thaddeeff. Bestimmung der Borsäure als Borfluorkalium [2]). — Man löst die Borsäure bezw. ihr Kaliumsalz (1 g) in wenig Wasser, das 2 g KOH und überschüssige Flufssäure enthält, dampft auf dem Wasserbade ab, giebt 50 ccm essigsaures Kalium (1,14) hinzu, schüttelt um und läfst das Ganze einige Stunden stehen. Nach Hinzufügen von 100 ccm Alkohol läfst man abermals stehen (12 bis 14 Stunden). Das Borfluorkalium wird dann gesammelt, mit Alkohol gewaschen und bei 100° getrocknet. Andere Borate behandelt man erst mit Methylalkohol und Schwefelsäure, leitet die Dämpfe in eine Platinvorlage, die 2 g KOH und 200 g Wasser enthält und führt sie so ins Kaliumsalz über. Zur Destillation benutzt man 3 ccm H_2SO_4 und 50 ccm Methylalkohol, der in zwei bis drei Portionen zugegeben wird. *Tr.*

H. Haefelin. Nachweis von Borsäure in Fleisch und Wurst [3]). — Man erhitzt in einem grofsen Reagensrohre 10 g möglichst entfettetes, zerschnittenes Fleisch mit 2 ccm Glycerin, 4 ccm Alkohol, 4 ccm Wasser und einigen Tropfen Salzsäure eine Minute lang, filtrirt und prüft im Filtrat mit Curcumapapier. *Tr.*

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 20, 288—289. — [2]) Rev. intern. falsif. 11, 98; Ref. Chem. Centr. 69, II, 314. — [3]) Rev. intern. falsif. 11, 58; Ref. Chem. Centr. 69, I, 1064.

Rickmann und Rappe. Verfahren zur Darstellung von Borsäure und Borax. [D. R.-P. Nr. 96196 [1].] — Borsauren Kalk enthaltende Rohstoffe werden zur Darstellung von Borax oder Borsäure entweder mit Siliciumfluorid oder Kieselfluorwasserstoffsäure, bezw. Kieselfluornatrium behandelt. Es entstehen Borsäure, Fluorcalcium und Kieselsäure. Ist neben borsaurem Kalk noch borsaures Natron, z. B. in Boronatroncalcit, vorhanden, so wird auch dieses in Borsäure zersetzt, wenn genügend Siliciumfluorid oder Kieselfluorwasserstoffsäure vorhanden ist; anderenfalls verbindet sich die aus dem borsauren Kalk freigemachte Borsäure mit dem vorhandenen borsauren Natron zu mehrfachborsaurem Natron, woraus mit Hülfe von Soda in bekannter Weise Borax hergestellt wird. *Op.*

Charles Masson und Charles Tillière. Darstellung von Borax. [D. R.-P. Nr. 95642 [2].] — Zur Wiedergewinnung des Trägers der Kohlensäure beim Aufschliefsen der Borsäuremineralien bedient man sich des einfach- und doppeltkohlensauren Ammons an Stelle der entsprechenden bisher verwandten Natriumsalze. Man setzt dann zum Reactionsgemisch Chlornatrium, wenn das Ausgangsmaterial, wie z. B. der Pandermit, kein Chlornatrium enthält. Das Verfahren läfst sich natürlich auch auf solche Mineralien ausdehnen, die, wie der Boronatroncalcit, bereits Chlornatrium enthalten. Die Umsetzung des Reactionsgemisches erfolgt im Autoclaven bei 60° und unter einem Druck von zwei Atmosphären. *Op.*

Charles Masson und Ch. Tillière. Darstellung von Borax. [D. R.-P. Nr. 98680 [3].] — Die Borsäuremineralien, besonders Boronatroncalcite, werden statt mit Ammoniumcarbonat oder -bicarbonat, wie nach dem Hauptpatent, mit Ammoniumsulfit oder -bisulfit aufgeschlossen. Dabei finden wieder zwei Reactionen statt, nämlich die Bildung von Ammoniumbiborat und dessen Umsetzung in Natriumbiborat. *Op.*

Rickmann und Rappe. Verfahren zur Herstellung von borsauren Salzen. [D. R.-P. Nr. 98759 [4].] — Der freie gemahlene, kalkhaltige Borsäurerohstoff (Boronatroncalcit, Pandermit u. dergl.) wird mit genügender Menge von phosphorsauren Salzen, z. B. phosphorsaurem Natron, mit oder ohne Zusatz von Soda gekocht. Die Umsetzung geht beispielsweise nach der Gleichung $3\,CaB_4O_7 + 2\,Na_3BO_4 = Ca_3(PO_4)_2 + 3\,Na_2B_4O_7$ vor sich. Die in Lösung gegangenen borsauren Salze werden durch Filtriren von dem

[1]) Patentbl. 19, 211. — [2]) Daselbst, S. 89. — [3]) Daselbst, S. 624; vgl. vorstehendes Referat. — [4]) Patentbl. 19, 642.

phosphorsauren Kalk getrennt und in bekannter Weise zur Krystallisation gebracht. *Op.*

Louis Cleveland Jones. Die Einwirkung von Kohlensäure auf lösliche Borate [1]). — Von Morse und Burton [2]) ist eine Methode zur Trennung und Bestimmung von Borsäure vorgeschlagen worden, bei der man die alkoholische Borsäurelösung mit einer bekannten Menge von Baryumhydroxydlösung versetzt und hierauf Kohlensäure einleitet. Die wässerige Lösung von Baryummetaborat und Baryumcarbonat dampft man dann zur Trockne und glüht den Rückstand mittelst Dreibrenner bis zur Gewichtsconstanz. Verfasser hat diese Methode nun an reiner Borsäure geprüft, konnte jedoch damit keine richtigen Resultate erzielen. Es hat deshalb die Zersetzbarkeit des Baryummetaborates durch Kohlensäure experimentell geprüft. Hieraus ergiebt sich, dafs Baryummetaborat in Lösung durch CO_2 eine Zersetzung erleidet, selbst wenn ein Ueberschufs von Kohlensäure vermieden wird. Bei hinreichend langem Einleiten von CO_2 wird man schliefslich alle Borsäure verdrängen, wenn es möglich ist, dieselbe, ebenso schnell, wie sie entsteht, aus dem Reactionsgemisch zu entfernen. Ist die Borsäure dem Baryumhydroxyd gegenüber in genügendem Ueberschufs, so kann man durch Einleiten von CO_2 und Kochen keinen Niederschlag hervorrufen. Dauert die Einwirkung von CO_2 längere Zeit an, so mufs der Borsäureüberschufs sehr beträchtlich sein, der die Bildung des Carbonates verhindern soll. Verfasser meint, es sei schwierig zu erkennen, durch welche Versuchsbedingungen die oben genannten Autoren die Einwirkung der CO_2 auf das Metaborat verhinderten und zu ausgezeichneten Analysenresultaten gelangten. *Tr.*

H. Allaire. Untersuchungen über jodirte Boracite [3]). — Die Methoden, welche im Allgemeinen zur Darstellung von chlorirten oder bromirten Boraciten dienen, lassen sich weniger leicht zur Bereitung von jodirten Derivaten verwenden. Befriedigende Resultate erzielt man, wenn man die Dämpfe des Jodmetalls auf das entsprechende Borat in einem trocknen CO_2-Strome bei einer Temperatur einwirken läfst, welche die Schmelztemperatur des Glases nicht überschreitet. Die Schwierigkeit dieser Methode liegt nur in der Bereitung von wasserfreiem Jodid. Man kann auch das amorphe Borat mit überschüssigem Metall mischen und läfst hierauf unter den vorher angegebenen Bedingungen Jod reagiren. Bei flüchtigen Metallen wie Zink oder Cadmium sind häufig dem

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 18, 66—71; Sill. Am. J. [4] 5, 442—446. — [2]) Amer. Chem. J. 10, 154; JB. f. 1888, S. 2543. — [3]) Compt. rend. 127, 555—557.

Boracit Metalltröpfchen beigemischt, die man leicht mit kalter concentrirter Salzsäure beseitigen kann. Bei Magnesiummetall mufs man anstatt eines CO_2- einen H-Strom verwenden. Schmilzt man in einem Platintiegel ein äquimolekulares Gemisch von Jodnatrium und Jodmetall bei Anwesenheit von Borsäure und wenig Borax, so erhält man den jodirten Boracit um so besser krystallisirt, je langsamer man erkalten läfst. Das Unangenehme dieser Methode ist das Auftreten von Wasserdampf, der aus dem Heizgase stammt und der die Metalljodide rasch zersetzt. Dargestellt sind folgende Boracite: *Jodmagnesiumboracit*, $6\,MgO$, $8\,BO_3$, MgJ_2, farblose Würfel und Tetraëder, am schwierigsten von allen darzustellen; *Jodzinkboracit*, $6\,ZnO$, $8\,BO_3ZnJ_2$, Würfel und Tetraëder; *Jodcadmiumboracit*, $6\,CdO$, $8\,BO_3$, CdJ_2, Würfel und Dodekaëder; *Jodmanganboracit*, $6\,MnO$, $8\,BO_3$, MnJ_2, Tetraëder und Würfel; *Jodnickelboracit*, $6\,NiO$, $8\,BO_3$, NiJ_2, gelbe Würfel und Tetraëder; *Jodkobaltboracit*, $6\,CoO$, $8\,BO_3$, CoJ_2, schöne veilchenblaue Würfel und Tetraëder; *Jodeisenboracit*, $6\,FeO$, $8\,BO_3$, FeJ_2, graues Pulver von Würfeln und Tetraëdern. *Tr.*

S. Tanatar. Perborate und ihre Constitution [1]. — Natriumperborat entsteht entweder bei der Elektrolyse einer concentrirten Lösung von Natriumorthoborat oder noch leichter, wenn man Borax (20 g) und 4 g NaOH in wenig Wasser mit 120 ccm 3 proc. H_2O_2 oxydirt. Im letzteren Falle scheiden sich nach einiger Zeit kleine schwer lösliche Krystalle von *Natriumperborat*, $NaBO_3 + 4\,H_2O$, aus. Aus 20 g Borax gewinnt man 15 g reines Salz. In trocknem Zustande ist dieses Salz unbegrenzt aufzubewahren, gelöst giebt es beim längeren Stehen Sauerstoff ab. *Ammoniumperborat*, $NH_4BO_3 + H_2O$, kann man in analoger Weise darstellen, es ist weit löslicher als das Natriumsalz, mufs daher mit Alkohol ausgefällt werden. Mit diesen beiden Salzen hat Verfasser zuerst die Lösungswärmen und dann die Zersetzungswärmen mit $^1/_2$-Normal-Schwefelsäure ermittelt. Aus diesen Messungen zieht Verfasser den Schlufs, dafs diese Perborate sich wie gewöhnliche Salze verhalten und nicht, wie Verbindungen von Natrium- bezw. Ammoniumperoxyd mit Säureperoxyd, wie einige Chemiker bei anderen Salzen von Uebersäuren anzunehmen geneigt sind. In einem Nachtrage wird noch erwähnt, dafs Perborate sehr energische Oxydationsmittel sind, die in Folge von grofser Haltbarkeit und eines hohen Gehaltes an wirksamem Sauerstoff (Na-Salz ca. 10 Proc., NH_4-Salz über 16 Proc.) anderen ähnlich wirkenden Salzen vorzuziehen sein dürften. *Tr.*

[1] Zeitschr. physik. Chem. 26, 132—134.

P. Melikoff und L. Pissarjewski. Hypertitanate und Hyperborate [1]). — Im ersten Theile dieser Arbeit beschreiben Verfasser die Darstellung von *Hyperborat-Natriumsuperoxyd.* Borax wird mit Wasserstoffsuperoxyd und Natronlauge eine Stunde lang auf 40° erwärmt; alsdann kühlt man ab, fügt eine abgekühlte Lösung von Natronlauge und Wasserstoffsuperoxyd hinzu und fällt schliefslich mit dem gleichen Volumen auf — 10° abgekühlten Alkohols. Die abgeschiedene krystallinische weifse Masse wird dann mit abgekühltem Alkohol und mit Aether gewaschen und auf Thonplatten getrocknet. In wässeriger Lösung sowie auch in trocknem Zustande giebt das Salz Sauerstoff ab. Hat bei der wässerigen Lösung die O-Entwicklung aufgehört, so scheidet dieselbe eine relativ schwer lösliche krystallinische Masse, *Natriumhyperborat,* $NaBO_3 + 4 H_2O$, ab. Letzteres erhält man auch, wenn man auf die gesättigte Boraxlösung einen Ueberschufs von H_2O_2 und eine äquivalente Menge Aetznatron einwirken läfst. Dieses Salz ist an der Luft und bei gewöhnlicher Temperatur in wässeriger Lösung beständig und bildet durchsichtige Prismen. Giebt mit Chlorbaryum, Chlorcalcium und Silbernitrat die entsprechenden Salze. *Tr.*

P. Melikoff und L. Pissarjewski. Hyperborate und Hypertitanate [2]). — Das *Ammoniumsalz der Hyperborsäure,* $NH_4BO_3 + \frac{1}{2} H_2O$, erhält man in weifsen, lamellenartigen, isotropen Krystallen, wenn man Borsäure in 2,5 proc. Wasserstoffsuperoxyd löst, Ammoniak zufügt und mit Alkohol fällt. Giebt mit verdünnter Schwefelsäure H_2O_2, mit concentrirter Säure Ozon, mit Salzsäure Chlor. *Baryumsalz,* $Ba(BO_3)_2 + 7 H_2O$, aus einer auf 0° abgekühlten, gesättigten Lösung des Natriumsalzes mit Chlorbaryum dargestellt. Weifse Flocken. *Calciumsalz,* analog dem Baryumsalz bereitet, ist schwer löslich in Wasser, zersetzt sich aber rascher als ersteres. Kupfer- und Nickelsalz zersetzen sich gleichfalls leicht. Mit Kobaltchlorür giebt das Natriumsalz Co_2O_3, mit Manganchlorür MnO_2. Der zweite Theil der Arbeit befafst sich mit den Hypertitanaten. *Tr.*

Aluminium.

Adolphe Minet. Allgemeine Betrachtungen über die Anwendungen der Elektrochemie und der natürlichen Kraftquellen [3]). — Aus diesem Vortrage seien nur die eigenen Versuche des Verfassers über *elektrolytische Aluminiumgewinnung* erwähnt. Ver-

[1]) Ber. 31, 678—679; J. russ. phys.-chem. Ges. 39, 693—701. — [2]) Ber. 31, 953—954. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1898, S. 107—112.

fasser verwendet ein Gemisch von 66 Thln. Chlornatrium und 30 Thln. Aluminiumnatriumfluorid. Die Masse schmilzt bei 675° und verdampft bei 1056°. Der Schmelzpunkt kann durch Zusatz von Chlornatrium oder einem Gemisch von Chloriden der Alkalien und Erdalkalien herabgesetzt werden. Verfasser arbeitete mit 7,5 Volt Spannung, wovon 3,5 Volt zur Elektrolyse, der Rest dazu dient, den Elektrolyten flüssig zu erhalten. Es wurden 80 kg auf einmal verarbeitet. Das Elektrolysirgefäfs bestand aus Metall. Um es gegen die Producte der Elektrolyse widerstandsfähig zu machen, leitete Verfasser von der Kathode etwa $^1/_{100}$ des Gesammtstromes an das Elektrolysirgefäfs, das sich hierdurch mit einer schützenden Decke von Aluminium überzieht. Zuerst wird das Aluminiumfluorid zersetzt, weil es den geringsten Zersetzungspunkt besitzt. Das dabei frei werdende Fluor giebt mit der während der Elektrolyse zugesetzten Thonerde Fluoraluminium und Sauerstoff. Verfasser erhielt 65 Proc. der theoretischen Stromausbeute an Aluminium. Als Elektroden dienten Kohlenstäbe. Der Polarisationsstrom von Kohle gegen Aluminium beträgt etwa 1,9 Volt. Nach dem Verfasser ist die Ausbeute, wenn Stromstärken unter 1000 Amp. benutzt, fast gleich Null. Nach der Ansicht von Hampe wird dies dadurch erklärt, dafs unter 1000 Amp. Stromstärke sich das Aluminium mit dem Aluminiumfluorid zu einem Subfluorid vereinigt. Die Frage nach dem Verbleiben des Fluors wurde nicht gelöst. Bei allen Verfahren müssen beträchtliche Mengen von Kryolith zugeführt werden. — In der Discussion bemerkt Moissan, dafs das Fluor vielleicht mit dem Kohlenstoff der Anode sich verbinde und etwa als Kohlenstofftetrafluorid entweiche, ein geruchloses beständiges Gas, das sich ohne genaue Gasanalyse nicht nachweisen lasse. *Op.*

R. W. Wallace. Aluminium und andere elektrochemische Industrien in Foyers [1]). — Die British Aluminium Company besitzt in Foyers an der Südostseite vom Nefs-See am Caledonischen Kanal ausgedehnte Wasserkräfte, die sie in einem riesigen Wasserreservoir von 400 000 000 Gallonen gefafst hat. Fünf Turbinen sitzen mit fünf Dynamos auf der gleichen Axe. Jede Dynamo liefert 100 elektrische Pferdekräfte bei 150 Umdrehungen in der Minute. Die elektrische Pferdekraft kommt etwa nur ein Drittel so theuer, als wenn mit Kohle und Dampf gearbeitet würde. Für die Herstellung des Aluminiums kommen praktisch nur das Chlorid, Oxyd und Fluorid in Betracht. Das Sulfid ist nach den Ver-

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 17, 308—312.

suchen Bucherer's und Blackmore's nicht verwendbar, obwohl zu seiner Zersetzung theoretisch nur 0,9 Volt erforderlich wären. Das Oxyd erfordert 2,8, das Chlorid 4 Volt. Da das Oxyd praktisch unschmelzbar ist, setzt man als Flufsmittel Kryolith ($Al_2F_6 . 6NaF$) zu. Die Compagnie arbeitet nach dem Verfahren von Heroult. Die Zersetzungszelle besteht aus einem Eisenkasten, der mit Kohlenplatten ausgefüttert ist. Die Platten selbst sind Kathoden. Die Anode bilden ein Bündel Kohlenstäbe, die fast bis zum Boden reichen. In dem Mafse, wie sich aus dem Kryolith Aluminium ausscheidet, wird demselben Aluminiumoxyd zugesetzt. Die Temperatur schwankt zwischen 750 und 850°. Die Elektrodenspannung beträgt 3 bis 5 Volt, die Stromdichte 700 Amp. pro Quadratfufs, und es kommen in jeder Zelle 8000 Amp. zur Verwendung. Je zwölf elektrische Pferdekräfte geben 1 Pfund Metall. Das Reinmetall enthält etwa 1 Proc. Verunreinigungen, die hauptsächlich aus Eisen bestehen. Die Gesellschaft besitzt in nächster Nähe ausgedehnte Bauxitbergwerke. Der Bauxit enthält 59,6 bis 33,2 Proc. Thonerde, 2 bis 30,0 Proc. Eisenoxyd und 7,0 bis 24,4 Proc. Kieselsäure. Der Bauxit wird mit Natronlauge vom spec. Gew. 1,45 unter Druck aufgeschlossen. Eine wichtige Aufgabe wäre es, ein besseres Verfahren zur Gewinnung von Thonerde zu finden. — Da für die elektrolytische Zersetzung Kohlen von grofser Reinheit nöthig sind, so stellt sie die Gesellschaft selbst dar. *Op.*

Paul Emile Placet. Verfahren zum Reinigen von Aluminium. [D. R.-P. Nr. 96233 [1]).] — Zum Reinigen des Aluminiums von Kohlenstoff, Eisen, Silicium, Natrium, Stickstoff und dergl., wozu bislang Kaliumnitrat benutzt wurde, werden hoch sauerstoffhaltige Stoffe, wie Bichromate, Permanganate, Chromsäure und dergl. verwendet, wobei, falls das Reinigungsmittel im Ueberschufs angewandt wird, Chrom bezw. Mangan in das Aluminium eingeführt werden kann. *Op.*

Weil und Levy. Herstellung von Metallniederschlägen auf Aluminium [2]). — Im gewöhnlichen Bade lassen sich Silber, Kupfer, Nickel, Gold u. s. w. auf Aluminium nicht niederschlagen, doch gelingt dies leicht bei Zusatz gewisser organischer Stoffe zu der alkalisch gemachten Flüssigkeit. Brenzcatechin, Hydrochinon, Pyrogallol, Gallussäure, Tannin, Oxalsäure, Weinsäure, Milchsäure eignen sich hierzu. Man kann die Operation auch im neutralen

---

[1]) Patentbl. 19, 255. — [2]) Elektrochem. Zeitschr. 5, 141—142; Engl. Pat. Nr. 22961 (1897).

oder sauren Bade bewerkstelligen. Kalt versilbert man z. B. mit folgendem Bade: 5,4 Liter Wasser, 68 g Silbernitrat, 68 g Cyankalium, 900 ccm Salmiakgeist und 8 g Brenzcatechin oder Hydrochinon. Zum Verkupfern dient folgende Lösung: 18 Liter Wasser, 450 g krystallisirtes Kupferchlorid, 540 g Salmiakgeist, 495 g Cyankalium und 68 g gallussaures oder pyrogallussaures Ammon. Man kann kalt und auch heifs verkupfern, am besten aber bei 38°. Beim Vergolden wird der Gegenstand vorher verkupfert. Die Plattirung gelingt sowohl durch blofses Eintauchen als auch durch Elektrolyse. *Tr.*

Ernest Quintaine, Clément Lepsch und Gaston Weil. Verfahren zum Ueberziehen von Aluminium mit anderen Metallen. [D. R.-P. Nr. 97580 [1]).] — Die gebräuchlichsten Galvanisirungsbäder für Aluminium erhalten einen Zusatz aus der Klasse der Kohlehydrate, vorzugsweise Rohrzucker, Invertzucker, Maltose, Lactose. *Op.*

Lanseigne und Leblanc. Versilberung, Vergoldung, Verkupferung und Vernickelung von Aluminium [2]). — Die Gegenstände aus Aluminium, die mit Metall elektrolytisch überzogen werden sollen, werden zunächst mit verdünnter Kalilauge oder verdünnter Salzsäure (1 zu 10) behandelt und dann mit Wasser gut abgewaschen. Die Bäder zur Elektrolyse haben folgende Zusammensetzung: Gold: 40 g Goldchlorid, 4 g Cyankalium, 40 g Natriumphosphat auf 2 Liter destillirtem Wasser. Silber: 20 g Silbernitrat, 40 g Cyankalium, 40 g Natriumphosphat auf 1 Liter Wasser. Kupfer: 300 g Kupfercyankalium, 450 g Cyankalium, 450 g Natriumphosphat auf 5 Liter Wasser. Nickel: 70 g Nickelchlorid, 70 g Natriumphosphat auf 1 Liter Wasser. Die Bäder sollen eine Temperatur von 60 bis 70° besitzen. Die Anoden sollen aus dem Metall bestehen, welches niedergeschlagen werden soll. *Op.*

A. Ditte. Ueber die Eigenschaften des Aluminiums [3]). — Obgleich die Oxydationswärme von 131 Cal. (für ein Sauerstoffatom) bei dem Aluminium eine dem Calcium nahestehende chemische Energie annehmen liefse, so scheint doch Aluminium weder von Wasser noch von verdünnter Schwefelsäure bezw. Salpetersäure angegriffen zu werden. Dies rührt daher, dafs das Metall sich mit einer Schicht von Wasserstoff, Stickoxyd oder Aluminiumoxyd umgiebt und so eine weitere Berührung zwischen Flüssigkeit und Metall aufgehoben wird. Aehnliches beobachten wir auch

[1]) Patentbl. 19, 487. — [2]) J. Pharm. Chim. [6] 8, 77. — [3]) Compt. rend. 127, 919—924, 1256.

bei Säuren, wie Essigsäure, Weinsäure, Citronensäure, Oxalsäure, auch hier bedeckt sich das Metall mit einer Gasschicht. Wird letztere z. B. durch Evacuiren entfernt, so kann man eine völlige Lösung des Metalls bewerkstelligen. Ganz allgemein kann man sagen, dafs alle verdünnten Säuren das Aluminium angreifen und es lösen, obgleich alle, Chlorwasserstoff ausgenommen, nicht einzuwirken scheinen. Verfasser, der an anderer Stelle schon das Verhalten des Aluminiums gegen Sulfate und Nitrate untersucht hat, bespricht nunmehr die Einwirkung von Chloriden auf das Metall. So könnte z. B. Kochsalz Aluminiumchlorid, Natronlauge und Wasserstoff gemäfs der Gleichung $Al_2 + 6\,NaCl$ (gel.) $+ 3\,H_2O = Al_2Cl_6$ (gel.) $+ 3\,Na_2O$ (gel.) $+ 3\,H_2 + 157{,}3$ Cal. liefern. Da nun aber Natronlauge und Aluminiumchlorid eine exothermische Wechselzersetzung Al_2Cl_6 (gel.) $+ 3\,Na_2O$ (gel.) $= Al_2O_3 + 6\,NaCl$ (gel.) $+ 28{,}7$ Cal. eingehen, so resultirt hieraus, dafs beim Eintauchen eines Aluminiumbleches in eine Kochsalzlösung die Reaction nur einer Einwirkung von Wasser auf Aluminium entspricht und dafs trotz der beträchtlichen exothermischen Reaction in Folge einer Schicht von Aluminiumoxyd das Chlornatrium nicht lösend wirkt. Giebt man jedoch aufser der Clornatriumlösung Essigsäure zur Flüssigkeit, so wird die Natronlauge durch die Essigsäure neutralisirt, das gebildete essigsaure Natrium bleibt ohne Einwirkung auf das Kochsalz, in einem solchen Gemisch adhärirt der Wasserstoff nur wenig an dem Metall, es entwickelt sich daher derselbe in dem Mafse, wie sich das Metall löst. Der Essigsäure analog verhalten sich auch die anderen Säuren. Saure Salze sind den freien Säuren ähnlich in ihrem Verhalten gegen Aluminium bei Anwesenheit von Kochsalz. Bitartrat und Bioxalat lösen daher bei Gegenwart von Kochsalz das Aluminium unter Wasserstoffentwickelung. Dem Chlornatrium analog verhalten sich Chlorkalium, Brom- und Jodalkalien. Die Salze der alkalischen Erden, von denen man gewöhnlich annimmt, dafs sie nicht mit Aluminium reagiren, zeigen dasselbe Verhalten wie Alkalisalze. Chlorcalcium und Chlormagnesium greifen das Aluminium an, wenn man das sich bildende CaO, bezw. die gebildete MgO, durch Zusatz von etwas Säure neutralisirt. Die Alkalicarbonate wirken auf das Metall selbst in der Kälte sehr energisch ein. $Al_2 + 2\,CO_3Na_2$ (gel.) $+ 4\,H_2O = Al_2O_3Na_2O$ (gel.) $+ 2\,CO_2$, Na_2O, H_2O (gel.) $+ 3\,H_2 + 164{,}6$ Cal. $+$ q. (q ist die Bildungswärme des gelösten Natriumaluminats.) Ammoniak mufs den Aetzalkalien analog reagiren. $Al_2 + (NH_4)_2O$ (gel.) $+ 3\,H_2O = Al_2O_3(NH_4)_2O$ (gel.) $+ 3\,H_2 + (186 + q)$ Cal. Unreines Aluminium, wie es z. B.

Wöhler benutzte, wird nur langsam von Ammoniak angegriffen, rasch erfolgt jedoch die Umsetzung mit reinem Metall, doch tritt auch hier nach einiger Zeit eine Schwächung der Reaction ein, indem sich das Metall mit einer dünnen harten Schicht bedeckt. Aus diesen Versuchen ergiebt sich, dafs Aluminium unter sehr vielen Bedingungen angreifbar ist. So löst z. B. eine Lösung, die wenig Essigsäure und wenig Kochsalz enthält, bei 50° das Aluminium leicht auf. Man sollte diese Eigenschaften des Metalles beachten, wenn man es zur Fabrikation von Kochgeschirren anwenden will, die zur Ausrüstung der Soldaten dienen sollen. *Tr.*

George J. Hough. Aluminium verwendet als Elektrode [1]). — Bei quantitativer Elektrolyse hat Verfasser an Stelle von Platin in allerdings beschränktem Mafse Aluminium benutzt. Als Kathode kann man es bei salpetersauren Lösungen verwerthen, nicht aber als Anode. In Sulfat oder Chloridlösung ist es nicht zu gebrauchen, hingegen in einer Lösung der Doppelsalze von Kalium- oder Ammoniumoxalat oder in Cyanidlösung wird es in der Kälte bei der Elektrolyse nicht angegriffen. Salpetersäure greift weder in der Wärme noch in der Kälte das Aluminium an, und lassen sich daher darauf niedergeschlagene Metalle leicht ablösen. Mit der Zeit wird allerdings, da auch das beste Aluminium des Handels nicht rein ist, eine solche Elektrode etwas an Gewicht verlieren. Für Kupferanalysen würden sie sich wohl am besten bewähren. Diese Mittheilungen sind in gewissem Sinne nur als vorläufige zu betrachten, da noch nicht genügend Versuche von Seiten des Verfassers ausgeführt sind. *Tr.*

A. Liversidge. Ueber die Corrosion von Aluminium [2]). — Verfasser hat die Einwirkung von Regenwasser auf Aluminiummetall studirt. Das Metall verlor hierbei sehr bald seinen Glanz, wurde rauh und fleckig. Es war aber nicht eine Gewichtsabnahme, sondern eine Zunahme zu constatiren. Als das Metall wiederholt in Kochsalzlösung eingetaucht und dann getrocknet wurde, zeigte sich nach mehrmonatlicher Behandlung das Gewicht des Metalls vermindert. Auch von Seewasser wird Aluminium angegriffen. *Tr.*

Stockmeyer. Die Ursachen der Explosion bei der Bereitung der Aluminiumbronzefarbe und deren Verhütung [3]). — Da wiederholt Explosionen bei der Bereitung der Aluminiumbronze beobachtet worden sind, so hat man geglaubt, dafs dieselbe durch Reibung und Stofs entzündlich sei. Verfasser zeigt nun, dafs nur

[1]) Amer. Chem. Soc. J. **20**, 302—303. — [2]) Chem. News **77**, 207. — [3]) Pharm. Centr.-H. **39**, 763—764.

Bronze, die mit chlorsaurem Kali gemengt ist, explosive Eigenschaften aufweist. Explosionen in Polir- und Steigmühlen sind als Staubexplosionen anzusehen. Aluminiumbronzefarbe zeigt je nach ihrer Feinheit und der Natur des zum Poliren angewandten Fettes die Eigenschaft, Wasser zu zersetzen. Dies beginne schon bei langem Stehen bei 20° und träte stärker bei 60° auf. In den Polirmühlen sei daher eine Wasserstofferzeugung möglich. Die zur Detonation der Aluminiumstaub-Luft- bezw. Wasserstoff-Luftmischung nöthige Funkenbildung sei bei gewissen Polirmühlen leicht erklärlich. *Tr.*

Julius Cohen und Harry T. Calvert. Notiz über das Aluminium-Quecksilberpaar [1]). — Verfasser fanden, dafs, wenn Aluminium mit Quecksilberchlorid amalgamirt wird, eine kleine Menge Chlor vom Aluminium zurückgehalten wird, vermuthlich als Oxychlorid. Die Anwesenheit von Chlor wurde zuerst beobachtet, als bei der Reduction von Nitroverbindungen in neutraler Lösung anstatt freier Base das Chlorhydrat sich gebildet hatte. *Tr.*

Theodor Goldschmidt. Verfahren zur Herstellung von Metallen oder Metalloiden oder Legirungen derselben. [D. R.-P. Nr. 96317 [2]).] — Es ist bekannt, dafs Aluminium und Magnesium die meisten anderen Metalle und manche der Metalloide aus ihren Verbindungen mit Sauerstoff oder Schwefel zu reduciren vermögen. Diese Reaction verläuft meist unter beträchtlicher Wärmeentwickelung. Wird ein inniges Gemenge der reagirenden Körper bis auf die Reactionstemperatur in seiner ganzen Masse erhitzt, so erfolgt die Umsetzung meist mit explosiver Heftigkeit. Um dem vorzubeugen, wird nicht die gesammte Reactionsmasse auf einmal — etwa durch Einsetzen in einen Ofen —, sondern nur ein Theil derselben zur Entzündung gebracht. Die hierdurch erzeugte Wärme genügt dann zur Fortführung der Reaction. Am zweckmäfsigsten wird auf die Reactionsmasse eine leicht entzündliche Zündpille, bestehend aus Aluminium oder Magnesium und einer sauerstoffreichen Verbindung (Superoxyde u. s. w.) gelegt und durch Entzündung derselben der Procefs eingeleitet. *Op.*

Hans Goldschmidt und Claude Vautin. Aluminium als ein Erhitzungs- und Reductionsmittel [3]). — Verfasser weisen zunächst darauf hin, dafs der Werth des Aluminiums als desoxydirende Substanz so lange übersehen worden sei, und beschreiben die Bildung von Schwefelaluminium neben Blei beim Erhitzen

[1]) Chem. News 77, 58. — [2]) Patentbl. 19, 255. — [3]) Chem. Soc. Ind. J. 17, 543—545.

von Schwefelblei mit metallischem Aluminium. Sie heben hierbei hervor, daſs der Proceſs unter enormer Wärmeentwickelung vor sich gehe und ein sehr reines Blei liefere, da Aluminium sich nicht mit Blei verbinde, wohl aber Eisen, Silicium, Kupfer, Silber, Gold u. s. w. entziehe. Weitere Versuche haben nun gelehrt, daſs Aluminium den meisten Metalloxyden den Sauerstoff entzieht und dann entweder die reinen Metalle oder Legirungen liefert. Das Aluminium muſs zu diesem Zwecke gepulvert oder granulirt sein und mit dem zu reducirenden Sulfid oder Oxyd innig gemischt werden. Bei Bleisalzen ist dies nicht nöthig, da sonst vielmehr die groſse Hitze, welche bei der Reaction eintritt, eine Verflüchtigung des Bleis zur Folge hat. Die bei der Reaction erzeugte Hitze ist wenigstens 3000° und läſst sich technisch verwerthen. Um aus Chromoxyd und Aluminium Chrom zu erhalten, muſs man auf 1050° erhitzen, bevor die Reaction eintritt. Man erhitzt nicht die ganze Masse, sondern bringt nur einen Punkt derselben mittelst einer geeigneten Zündmasse auf die Reactionstemperatur. Die als Nebenproduct auftretende Aluminiumschlacke besitzt die Eigenschaften von Korund. In einem Anhang werden dann einige Experimente, sowie die von den Verfassern nach dem beschriebenen Verfahren erhaltenen Metalle, sowie Legirungen angeführt. *Tr.*

Hans Goldschmidt und Claude Vautin. Aluminium, als Erhitzungs- und Reductionsmittel. [Bei der Darstellung von Chrom und anderen Metallen [1].] — In einer Discussion über diesen Gegenstand theilt Goldschmidt mit, daſs das Calcium sich durch Einwirkung von Aluminium auf Calciumsulfat nicht rein gewinnen lasse. Bezüglich der Gewinnung von metallischem Chrom in analoger Weise wird erwähnt, daſs dieser Proceſs wohlfeiler als irgend ein anderes bisher bekanntes Verfahren sei. Auf die Anfrage, in welcher Weise die Chromate verarbeitet wurden, bemerkt Goldschmidt, daſs man diese mit Kohle zu Oxyd reducire. Vanadium ferner sei nahezu rein nach obigem Processe zu gewinnen; Wolfram hingegen ganz rein zu erhalten, sei nicht gelungen. Eisen, das aus reinem Eisenoxyd mittelst Aluminium dargestellt sei, enthalte kein Aluminium, sondern nur etwas Silicium. Die Temperatur bei dem Processe der Chromdarstellung sei 2900° C. In Deutschland würde bereits schon viel Chrom auf diese Weise gewonnen, das zur Gewinnung von Chromstahl diene. Die bei diesem Processe resultirende Schlacke könnte wie Korund Verwendung finden. *Tr.*

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 17, 649—650.

Léon Franck. Studien über Aluminium als Reductionsmittel [1]). — Zunächst giebt Verfasser einen Ueberblick über die Production des genannten Metalls. 1885 betrug die Gesammtproduction 13292 kg, 1896 schon 1738900 kg. Der Preis betrug 1885 pro Kilogramm 1000 Mark, während sich 1896 der Preis desselben auf 2,60 Mark beläuft. Aus älteren und neueren Analysen ersieht man, dafs neuere Proben bedeutend weniger Fe und Si enthalten als ältere Proben. Es folgen dann vom Verfasser ausgeführte Analysen von Aluminiumpulver. Berücksichtigt wurden bei der Analyse die Methoden von Plagge und von Rossel und giebt Verfasser bei der Siliciumbestimmung der letztgenannten Methode den Vorzug. Verfasser untersucht nun weiterhin die Einwirkung von Aluminium auf Phosphorverbindungen. Als er Aluminiumpulver mit Natriummetaphosphat bis zur Weifsgluth im Porcellantiegel erhitzte, verflüchtigte sich Phosphor und eine Verbindung von Phosphor und Aluminium blieb zurück. Um zu einer einheitlichen Phosphoraluminiumverbindung zu gelangen, erhitzte er Aluminium und leitete Phosphordampf im Wasserstoffstrome darüber. Das so gewonnene *Phosphoraluminium* entspricht der Zusammensetzung Al_3P_7, bildet ein grauschwarzes Pulver und entwickelt in feuchter Luft Phosphorwasserstoff. Wasser löst es und scheidet Aluminiumhydroxyd ab, während ein braunschwarzer Rückstand hinterbleibt. Säuren und Laugen lösen es bis auf einen kleinen Rest unter PH_3-Entwickelung. Als eine innige Mischung von Phosphor und Aluminium im Wasserstoffstrome erhitzt wurde, resultirte ein *Phosphoraluminium* von der Formel Al_5P_3. Dasselbe ist etwas dunkler gefärbt als die vorige Verbindung. Durch Erhitzen von Phosphor und Aluminium im Rohr scheint krystallinisches Phosphoraluminium sich zu bilden; die meisten Versuche mifsglückten jedoch, da die Röhren zertrümmert wurden. Zwei Verbindungen Al_3P und Al_2P_2, welche krystallinischen Bruch zeigten, erhielt Verfasser im elektrischen Ofen bei Anwendung eines Stromes von 300 Amp. und 70 Volt. Im zweiten Theile seiner Arbeit beschreibt Verfasser eine neue Methode zur Phosphordarstellung. Er zeigt, dafs Meta-, Ortho- und Pyrophosphate durch Aluminium bei mehr oder weniger hohen Temperaturen unter Phosphorbildung zersetzt werden. Metaphosphate erleiden die vollständigste Zersetzung: $6\,NaPO_3 + 15\,Al = 6\,NaAlO_2 + 2\,Al_2O_3 + Al_5P_3 + P_3$. Bei Zusatz von SiO_2 vollzieht sich der Procefs in folgender Weise: $6\,NaPO_3 + 10\,Al + 3\,SiO_2$

[1]) Chemikerzeit. 22, 236—245.

$= 3 Na_2SiO_3 + 5 Al_2O_3 + 3 P_2$. Wie Natriumsalze zersetzen sich auch Calcium- und Magnesiumsalze der Phosphorsäure. Superphosphate sind nicht brauchbar, wohl aber bietet mit Salzsäure zersetzte Knochenasche ein geeignetes Material. An diese Versuche schliefst sich die Prüfung der Einwirkung von Aluminium auf Kohlenstoffverbindungen. Kohlendioxyd wird z. B. durch glühendes Aluminiumpulver wie folgt zerlegt: $3 CO_2 + 4 Al = 2 Al_2O_3 + 3 C$. Bei Kohlenoxyd vollzieht sich die Zersetzung in folgender Weise: $3 CO + 2 Al = Al_2O_3 + 3 C$. Kohlenstoffaluminium entstand in beiden Fällen in geringer Menge. Die Einwirkung von Aluminium auf kohlensaure Salze vollzieht sich nach folgender Gleichung: $Na_2CO_3 + 2 Al = Al_2O_3 + C + Na_2$. Untersucht wurden Kalium-, Natrium- und Lithiumcarbonat, sowie die Carbonate der Erdalkalien. Das Aluminium läfst sich bei Metalloxyden ferner als ein gutes und sicheres Reductionsmittel verwenden. Es zersetzt alle Metalloxyde unter Bildung von Metall, Al_2O_3 und Metalllegirungen. Sulfate zerfallen bei relativ niedriger Temperatur in Gegenwart von Aluminium unter Bildung von Schwefel und Sulfiden. Einzelne Chloride werden durch Aluminium unter Austreiben der Metalle zersetzt. Ein Gemisch von Aluminiumpulver und Natriumbioxyd, mit etwas Wasser befeuchtet, verursacht eine Verbrennung mit blendendem Lichte. Als Reductionsmittel genügt das Aluminium des Handels, zur Phosphordarstellung kann es unrein, d. h. Fe- und Si-haltig sein. *Tr.*

Edm. van Aubel. Ueber den Schmelzpunkt der Legirung von Aluminium und Antimon, die der Formel AlSb entspricht[1]. — Der Schmelzpunkt der Legirung AlSb wurde von Heraeus in Hanau zu 1078 bis 1080° gefunden. Die angewandten Elemente waren ganz rein, die Legirung war homogen und wurde unter einer Kochsalzdecke geschmolzen. Der Schmelzpunkt von Aluminium ist 600°, derjenige des Antimons 440°. *Tr.*

Fr. S. Havens. Trennung von Aluminium und Beryllium durch Salzsäure[2]. — Ueber den Inhalt der Arbeit ist früher[3] nach anderer Quelle berichtet worden. *Tr.*

Franke Stuart Havens. Weitere Trennungen des Aluminiums durch Chlorwasserstoffsäure[4]. — In früheren Mittheilungen[5] hat Verfasser gezeigt, dafs Aluminiumchlorid in einer Mischung

---

[1]) Sep.-Abz. a. Journ. de Phys. Ref. Chem. Centr. **69**, II, 1197. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. **16**, 15—18. — [3]) JB. f. 1897, S. 806. — [4]) Zeitschr. anorg. Chem. **18**, 147—151; Sill. Am. J. [4] **6**, 45—48. — [5]) Zeitschr. anorg. Chem. **13**, 435; **16**, 15; JB. f. 1897, S. 806.

gleicher Volumina gesättigter wässeriger und ätherischer Chlorwasserstoffsäure unlöslich ist, während Eisenchlorid und Berylliumchlorid in diesem Gemisch sehr leicht löslich sind. Diese Methode läfst sich mit gutem Erfolg auch für eine Trennung des Aluminiums von Zink bezw. Kupfer, Quecksilber und Wismuth verwenden. Verfasser führt für diese Trennungsmethode, deren Details schon in den früheren Mittheilungen niedergelegt sind, Beleganalysen an. *Tr.*

Harry Brearley. Trennungen mit Alkalichromaten[1]. — Giebt man zu einer neutralisirten, d. h. die maximale Menge von Hydroxyd gelöst enthaltenden, Eisenchloridlösung Kaliumchromatlösung, so wird Eisen sofort gefällt; bei einer entsprechenden Lösung von Aluminiumchlorid ist hingegen der fünffache Betrag von Kaliumchromat zur Fällung nöthig. Die Eisenfällung ist nun in Essigsäure unlöslich, während die Aluminiumfällung sofort gelöst wird von der Säure. Man kann aber trotzdem aus einer Lösung die beiden Metalle in dieser Weise nicht trennen, da die nahe Verwandtschaft der beiden Metalle eine solche Trennung nicht zuläfst, sondern Aluminium immer im Eisenniederschlage enthalten ist. Aus demselben Grunde gelingt auch eine Trennung von Eisen und Chrom nicht in neutralisirten Lösungen. Hingegen ist Kaliumchromat ein ausgezeichnetes Reagens, um Eisen vom Nickel zu trennen. Der Eisenniederschlag bildet sich leicht in heifser Lösung und ist in verdünnter Essigsäure unlöslich; ein Nickelniederschlag bildet sich in der Hitze nur in geringer Menge und ist in verdünnter Essigsäure sehr leicht löslich. Auf analoge Weise läfst sich auch eine Trennung von Eisen und Kupfer erzielen, da die Kupferverbindung in verdünnter Essigsäure sehr leicht löslich ist. *Tr.*

Rudolf L. Leffler. Ueber die Trennung des Aluminiums[2]. — Die *„Neutralisation" von Aluminiumchlorid.* Unter Neutralisation will Verfasser nicht blos das Gebundensein der Säure verstanden wissen, sondern eine fortgesetzte Fällung von Aluminiumhydroxyd bis zu dem Punkte, wo unzersetztes Chlorid nicht mehr lösend wirkt. Während beim Eisenchlorid die Neutralisation der Säure durch den Farbenwechsel erkannt wird, ist dies bei Aluminiumchlorid nicht möglich. So würde z. B. 0,25 g Aluminiumchlorid 27,4 ccm Normalalkali zur Fällung benöthigen. Fügt man zu einer solchen Lösung von Aluminiumchlorid in der Kälte Natriumcarbonat, so löst sich anfangs der entstehende Nieder-

[1]) Chem. News 78, 14—16. — [2]) Daselbst 77, 265—266.

schlag rasch auf, hat man einige Cubikcentimeter hinzugefügt, so entsteht eine Fällung, die auch beim Umrühren nicht verschwindet. Sind 21,9 ccm zugefügt, so verschwindet der Niederschlag weder beim Umrühren noch beim Stehen wieder, geht aber beim Erwärmen in Lösung. Giebt man nun zu einer warmen Lösung von Chlorid Natriumcarbonat, so bleibt die Flüssigkeit klar bis zum Zusatz von 25,2 ccm. Das Verhältnifs entspricht dann $AlCl_3 : 5 Al(OH)_3$. Auf weiteren Zusatz nimmt die Trübung zu, und wenn 1,2 ccm noch zugefügt sind, ist alles Metall gefällt. Bei der Trennung des Aluminiums ist ferner zu berücksichtigen, dafs Aluminium noch mehr als Eisen die Neigung hat, andere Metalle mit niederzuschlagen, und dafs Aluminium nicht vollständig gefällt wird, so dafs es nöthig wird, die Filtrate zu prüfen. Bei der Fällung von $AlCl_3$ mit Natriumacetat spaltet $Al(CH_3COO)_3$ Essigsäure ab, die $Al(OH)_3$ löst und überschüssiges Natriumacetat löst $Al(OH)_3$. Der Procefs verläuft also nicht nach derselben Gleichung wie beim Eisenchlorid. *Fällung als Gesammthydrat.* Neutralisirt man mit Natriumcarbonat oder Ammoniak, so löst sich das $Al(OH)_3$ nach dem Erwärmen nicht auf, und man kann das in der Lösung verbleibende $AlCl_3$ mit Natriumacetat in der Hitze ganz zur Abscheidung bringen. Das heifse Filtrat ist dann frei von Aluminium, es enthält aber noch solches, wenn man beim Filtriren abkühlen läfst. Von Nickel und Kupfer liefs sich Aluminium so nicht quantitativ trennen, hingegen gelang die Trennung beim Mangan. *Trennung mit Natriumphosphat.* Die Trennung des Aluminiums von Nickel läfst sich nur dann ausführen, wenn das Verhältnifs zwischen Phosphat und Essigsäure ein ganz bestimmtes ist. *Tr.*

G. L. Bourgerel. Constitution und Bildung der Bauxite [1]). — Der Bauxit, welcher wenigstens für Frankreich ein sehr wichtiges Mineral zur Gewinnung von Aluminium ist, kommt hauptsächlich in Südfrankreich in grofsen Lagern vor. Die rothen Bauxite zeigen einen geringeren Aluminiumgehalt und viel Eisen (24 bis 28 Proc. Fe_2O_3), die weifsen Bauxite sind aluminiumreicher und eisenarm (0,25 bis 3 Proc.). Die aluminiumreichsten, möglichst eisenarmen weifsen Varietäten werden direct mit Säure auf Aluminiumsulfat bezw. andere Salze verarbeitet, die rothen aluminiumreichsten, siliciumarmen Bauxite hingegen werden nach mehr oder weniger complicirten Processen zur Aluminiumdarstellung verwerthet. Die Varietäten, welche zwischen den rothen

[1]) Monit. scientif. [4] 12, I, 21—22.

und weifsen liegen, werden mit Thon zu feuerfesten Ziegeln mit hohem Aluminiumgehalt verarbeitet. Bei der Darstellung solcher basischer Ziegel können allerdings Eisenoxyd und Titansäure, die in den Bauxiten enthalten sind, einen nachtheiligen Einflufs haben. Verfasser spricht sich schliefslich über die geologische Bildung der Bauxite aus. Er nimmt an, dafs Wässer, die besonders viel Aluminiumchlorid und Eisenchlorid enthielten, in grofsen Höhlen mit kalkhaltigen Producten zusammengetroffen sind; durch die grofse Temperaturerhöhung sei dann der Kalk von Kohlensäure befreit worden und habe sich mit den obigen Chloriden in heifser und concentrirter Lösung umgesetzt. Die rothen Bauxite zeigen folgende chemische Zusammensetzung: Al_2O_3 62 bis 50 Proc., Fe_2O_3 24 bis 28 Proc., SiO_2 1 bis 7 Proc., TiO_2 0,1 bis 4 Proc., H_2O 12 bis 13 Proc., sowie Spuren von Vanadium und Chrom. Die weifsen Bauxite sind hingegen, wie folgt, zusammengesetzt: Al_2O_3 74 bis 65 Proc., Fe_2O_3 0,25 bis 3 Proc., SiO_2 12 bis 18 Proc., TiO_2 schwankend, H_2O 14 Proc. *Tr.*

M. Fiebelkorn. Der Bauxit [1]). — Dieser 1822 in einem Bohnerze vom Senegal entdeckte Stoff, welcher in der Aluminiumindustrie vielfache Verwendung gefunden hat, zeigt eine chemische Zusammensetzung, die innerhalb weiter Grenzen sich bewegt: Al_2O_3 27,95 bis 72,87, Fe_2O_3 0,57 bis 48,80 und H_2O 1,80 bis 28,38. Man ist auch jetzt wohl der Ansicht, dafs in diesem Stoffe nicht ein selbstständiges Mineral, sondern ein Gemenge vorliegt. Gefunden wird es hauptsächlich in den Departements Var und Bouches du Rhône, sowie in Arkansas. Der Verfasser discutirt die geologischen Theorien über die Bildung des Bauxits. *Tr.*

Compagnie Générale l'Alumine in Brüssel. Verfahren zur Darstellung von Chloralkali - Chloraluminium - Doppelsalzen. [D. R.-P. Nr. 97010 [2]).] — Zur Herstellung von Chloralkali-Chloraluminium - Doppelsalzen bringt man ein Gemisch von Bauxit, Kohle und Alkalichlorid auf Rothgluth und leitet abwechselnd einen Strom von Schwefelwasserstoff und atmosphärischer Luft darüber. *Op.*

Regelsberger. Aluminiumsulfür [3]) [?]. — Verfasser berichtet über einen Versuch, den er vor langen Jahren gemeinsam mit Kiliani ausgeführt habe. Sie hatten Thonerde und Schwefel im elektrischen Ofen zusammengeschmolzen und erhielten hierbei eine gelblichgraue, sofort erstarrende, strahlig krystallinische

[1]) Berg- u. Hüttenm. Zeitg. 57, 63—66; Ref. Chem. Centr. 69, I, 686—687. — [2]) Patentbl. 19, 341. — [3]) Zeitschr. Elektrochem. 4, 548—549.

Masse, die an der Luft H_2S aushauchte. Die Analyse ergab 84,2 Proc. $Al_2O_3 + Fe_2O_3$, 48,8 Proc. S und 1,6 Proc. unlöslichen Rückstand. Es könnte hier ein *Aluminiumsulfür* von der Formel AlS (?) vorliegen. Ein solches AlS mufste beim Behandeln mit Wasser, Säuren oder Alkalien Wasserstoff abgeben nach der Gleichung $AlS + 3HCl = AlCl_3 + H_2S + H$. Als das H_2S-Gas mit Jodjodkalium absorbirt wurde, blieb 1,37 Proc. nicht absorbirtes Gas zurück (statt 1,52 Proc.), das Gas war brennbar, doch konnte nicht festgestellt werden durch den Versuch, dafs es wirklich nur H und nicht etwa ein anderes Gas wie CH_4 war, das aus Aluminiumcarbid hätte entstehen können. Verfasser bittet, diese Beobachtungen doch einmal näher zu prüfen. *Tr.*

A. Le Chatelier und P. Chapuy. Ueber die Färbungen von Emaillen bei dem grofsen Porcellanofenfeuer [1]). — Verfasser haben die Farbenscala untersucht, welche verschiedene Metalle in den Glasuren beim Brennen im Porcellanofen bewirken können. Die meisten Metalle (Cr, Co, Cu, Di, Er, Fe, La, Mn, Mo, Ne, Ni, Ti, W, Tl, Th, Vd), welche bei dieser Untersuchung berücksichtigt wurden, gaben blaue Glasuren. Durch einen Wechsel des Metallgehaltes lassen sich auch andere Färbungen erzielen, wie die nachstehende Tabelle zeigt:

Erbiumblau	Erbiumgrün	Erbiumroth
42,5 SiO_2	31,5 SiO_2	60,8 LiO_2
8,8 Al_2O_3	6,2 Al_2O_3	11,6 Al_2O_3
1,5 CaO	4,9 CaO	1,1 CaO
26,0 BaO	0,4 K_2O	18,5 BaO
0,5 K_2O	0,9 Na_2O	0,7 K_2O
1,7 Na_2O	46,8 ZnO	1,9 Na_2O
5,4 B_2O_3	9,4 ErO	5,3 ErO
13,7 ErO		

Aus Neodym liefs sich in analoger Weise ein Violett, Blau und Grün bereiten. Bezüglich der Einzelheiten mag auf die Originalabhandlung verwiesen sein. *Tr.*

G. Marpmann. Ueber die Natur der Bleicherde von R. H. Paulke in Leipzig [2]). — Dieses von genannter Firma zum Bleichen und Klären von fetten Oelen, Harzen und Petroleumproducten in den Handel gebrachte graue Pulver von verschiedener Körnung besteht nach Untersuchung des Verfassers aus einem

[1]) Compt. rend. 127, 433—436. — [2]) Pharm. Centr.-H. 39, 307—308.

eisenhaltigen Magnesium-Thonerde-Hydrosilicat. Die Zusammensetzung ist die folgende: Al_2O_3 = 23,12 Proc., MgO = 39,82 Proc., SiO_2 = 21,03 Proc., H_2O = 11,94 Proc. und Eisen, sowie nicht näher bestimmte Körper 4,09 Proc. Mit Wasser wird das Pulver unter Abscheidung der Erdhydrate zersetzt, und hierdurch erklärt sich die specifische Eigenschaft des Pulvers. Aehnlich zusammengesetzte Gesteine hat man schon in früherer Zeit zu gleichem Zwecke verwendet, z. B. Seifenstein, Smegmatit, Saponit. Das neue Handelspräparat hat vor den letztgenannten Stoffen den Vorzug der Billigkeit (5 kg kosten 3 Mark) und empfiehlt sich auch bei der Klärung von pharmaceutischen Präparaten. Die chemische Grofsindustrie macht von der Erde ausgiebigen Gebrauch beim Entfärben von Theerproducten, Paraffin, Vaseline u. s. w. *Tr.*

Karl Zulkowski. Zur Erhärtungstheorie des natürlichen und künstlichen hydraulischen Kalkes [1]. — Verfasser hat die Resultate dieser Arbeit in den Schlufsbetrachtungen, wie folgt, zusammengefafst: 1. Die für die Cementerzeugung tauglichen Hochofenschlacken sind hochbasische Metasilicate, deren leicht stattfindende Selbstzersetzung nur durch plötzliche Abkühlung (Granulirung) hintangehalten werden kann. 2. Zufolge ihrer anhydridartigen Constitution haben sie das Bestreben, Wasser zu binden, und dieses Löschen wird wesentlich unterstützt durch die Gegenwart von alkalischen Substanzen, wie z. B. der alkalischen Erden und Alkalien, ohne dafs dieselben eine chemische Verbindung eingehen. Silicate dieser Art bezeichnet Verfasser mit dem Namen Hydraulite. 3. Bei langsamer Abkühlung solcher Schlacken findet eine intramolekulare Zersetzung, eine Entmischung der gebildeten Metasilicate oder Hydraulite in geringerem oder gröfserem Mafse statt, wodurch das Ganze ungleichartig wird und sich dadurch erkennen läfst, dafs schwache Essigsäure die einelnen Bestandtheile nicht in jenem Verhältnifs löst, in welchem sie in der Schlacke enthalten sind. 4. Die Wasserbindung der gepulverten, hochbasischen Metasilicate ist mit einer Formveränderung und Volumenvermehrung der Körnchen verknüpft, wodurch dieselben alle vorhandenen Hohlräume ausfüllen, sich neben und über einander lagern und so allmählich zu compacten Massen erstarren. 5. Die durch allmähliche Abkühlung erstarrten Schlacken, die nur gewisse Componenten oder isomere Verbindungen obiger Metasilicate enthalten, besitzen nicht die unter 2. und 4. angeführten Eigenschaften der Hydraulite und liefern somit kein

[1]) Chem. Ind. 21, 69—79, 96—101.

hydraulisches Bindemittel. 6. Der Portlandcement ist wie der Schlackencement ein Gemisch eines der granulirten Hochofenschlacke analogen Hydraulits mit soviel Aetzkalk, als beim Brennen unverbunden zurückblieb. Der Unterschied zwischen beiden besteht nur darin, dafs beim Schlackencement der nothwendige Aetzkalk in Form von Kalkhydrat zugesetzt werden mufs. 7. Der Aetzkalk des Portlandcements läfst sich durch kein chemisches Agens quantitativ entziehen und seine Gegenwart nur indirect darthun. 8. Dem Portlandcement kann man den Kalk durch eine besondere Behandlung mit salzsaurem Wasser in gröfserer oder geringerer Menge entziehen und dadurch die hydraulischen Eigenschaften in demselben Grade vermindern. Der so erhaltene Rest verhält sich wie die hochbasische Hochofenschlacke, d. h. er vermag in Gegenwart von alkalischen Substanzen zu erhärten, ohne dieselben chemisch zu binden. 9. Nachdem jedoch diese Entkalkung auf nassem Wege erfolgt, findet schon eine theilweise Hydratisirung statt, sodafs der entkalkte Rest niemals die Festigkeit des ursprünglichen Portlandcementes erhalten kann. Bei der Durchführung dieser umfangreichen Arbeit wurde der Verfasser von R. Schulz, J. Freundlich und H. Löster unterstützt. *Dz.*

Karl Zulkowski und Heinrich Löster. Zur Erhärtungstheorie des natürlichen und künstlichen hydraulischen Kalks. [Fortsetzung [1]).] — Diese Arbeit bildet die Fortsetzung der obigen. Sie führt zu folgenden Ergebnissen: 1. Ein Gemisch, dessen Zusammensetzung der Formel ($SiO_2 + 2CaO$) entspricht, kann bei der Weifsgluth eines Segerofens nur bis zu seiner Sinterung gebracht werden. Beim Abkühlen an der Luft zerfällt das Product in ein feines Pulver, welches keine hydraulischen Eigenschaften besitzt. Wird das gesinterte Product im hocherhitzten Zustande mit Wasser abgeschreckt, so erzielt man auch keinen Hydraulit. 2. Werden aber obigem Gemisch 5 Proc. Borsäure als Flufsmittel zugesetzt, so erweicht die Masse bei derselben Weifsglühhitze und schmilzt auch zum Theil zu einem Glase. Wird die hocherhitzte Schmelze durch Wasser abgeschreckt, so erhält man einen kräftigen Hydraulit, denn die Bestandtheile sind zu einem basischen Metasilicat zusammengetreten. 3. Ein Gemisch, dessen Zusammensetzung der Formel ($2SiO_2 + 3CaO$) entspricht, kann unter gleichen Verhältnissen nur unvollkommen zum Schmelzen gebracht werden. Durch Abschrecken mit Wasser resultirt ein schwächerer Hydraulit. 4. Ein Gemisch, welches

---

[1]) Chem. Ind. 21, 225—234.

der Formel ($2\,SiO_2 + Al_2O_3 + 4\,CaO$) entspricht, liefert nur eine gesinterte Masse, welche beim Abschrecken mit Wasser nicht zerfällt und keine Hydraulicität zeigt. Werden dieser Mischung 5 Proc. Borsäurehydrat als Flufsmittel zugesetzt, so wird das Product glasiger; es zeigt jedoch nur mäfsig hydraulische Eigenschaften, weil der Uebergang in die hydraulische Form volle Schmelzhitze erfordert. 5. Ein Gemisch, welches der Formel ($2\,SiO_2 + Al_2O_3 + 3\,CaO$) entspricht, liefert unter obigen Verhältnissen keinen Hydraulit, sondern eine milchweifse, emailartige, harte und feste Masse. 6. Ein Gemisch nach der Formel ($B_2O_3 + 4\,CaO$) zusammengesetzt, schmilzt im Segerofen nicht gleichmäfsig zusammen, liefert aber durch Abschrecken mit Wasser einen Hydraulit. 7. Ein Gemisch, nach der Formel ($B_2O_3 + Al_2O_3 + 4\,CaO$) zusammengesetzt, schmilzt im Segerofen auch unvollkommen; man erhält aber durch Abschrecken mit Wasser dennoch einen äufserst kräftigen Hydraulit. 8. Hieraus folgt, dafs nicht nur die Kieselsäure und Borsäure, sondern vielleicht auch noch andere mehrbasische, feuerfeste Säuren befähigt sind, Hydraulite zu liefern, indem sie durch die Hitze eine innere oder äufsere Condensation und dadurch eine Verringerung ihrer früheren Basicität erfahren. Aus den normalen Kalksalzen entstehen basische Verbindungen von anhydridartigem Charakter, welche Wasser zu binden vermögen und dadurch ein hydraulisches Verhalten zeigen. 9. Die mit Phosphorsäure angestellten Versuche sind noch nicht soweit gediehen, dafs man mit Sicherheit angeben kann, ob diese Säure für die Darstellung von Hydraulit befähigt erscheint. 10. Es kann als gewifs angenommen werden, dafs jene Mischungen, welche bei den Versuchen wegen unvollkommener Schmelzung keine oder nur schwach wirkende Hydraulite geliefert haben, durch Steigerung der Schmelzhitze weit günstigere Resultate ergeben werden. *Dz.*

O. Rebufatt. Studien über die Constitution der hydraulischen Cemente [1]). — Verfasser bespricht einleitend eine Reihe von Arbeiten über diesen Gegenstand, darunter ausführlich die von Spencer und Newberry und die von Zulkowski. Der erste Abschnitt des experimentellen Theiles handelt von dem freien Kalke der hydratischen Cemente, während im zweiten Abschnitte Untersuchungen über die Silicate und Aluminate des Calciums besprochen werden. Die Schlufsfolgerungen der sehr ausführlichen Arbeit sind die folgenden: Die qualitative Constitution

---

[1]) Gazz. chim. ital. 28, II, 209—247.

aller hydraulischen Cemente nach der Erhärtung ist die gleiche; sie bestehen aus einem Gemenge von Kalkhydrat, Kalksilicat, hydratisirtem Kalkaluminat und geringen Mengen inerter Schlacken. Das Kalksilicat ist das Orthosilicat, welchem mit Rücksicht auf den Wassergehalt die Formel $2(SiO_2.2CaO)H_2O$ zukommt. In kieselsäurereichen Cementen ist auch eine gewisse Menge des Metasilicats, $SiO_2.CaO$, enthalten. Dasselbe hydratisirt sich nicht, bildet aber durch Einwirkung auf die Aluminate Doppelsilicate des Calciums und Aluminiums. Diese Thatsache steht im Zusammenhange mit der besonderen Widerstandsfähigkeit solcher Cemente gegen Meerwasser. Von den hydraulischen Cementen vor der Erhärtung kann man ihrer Constitution nach zwei Gruppen unterscheiden: 1. Compacte (nicht krystallinische) Cemente, welche aus einem Gemenge von Orthocalciumaluminat und Calciumaluminat neben nicht immer vorhandenen Calciumoxyd bestehen; es sind hydraulische Kalke und rasch erhärtende Cemente. 2. Cemente mit krystallinischer Structur, welche aus einer krystallinen Verbindung von $SiO_2.2CaO$ und CaO und einem Calciumaluminat in wechselnden Mengen bestehen; dazu gehören Portland- und kieselsäurereiche Cemente. Bei der Erhärtung findet hauptsächlich eine Hydratation des Orthocalciumsilicats statt; aufserdem tritt noch eine Hydratation des Calciumaluminats ein. *Dz.*

Eugen Ackermann. Praktische Studien über den Einflufs der chemischen Zusammensetzung der Cemente auf die Abbindezeit und auf die Festigkeit [1]). — Verfasser berichtet über Versuche, welche im französischen Militärlaboratorium angestellt wurden 1. betreffend den Gebrauch von Chlorcalciumlösung, welche zu der zum Anmachen des Cements erforderlichen Wassermenge zugesetzt wurden, 2. von Gyps, welcher dem trockenen, fertigen Cemente zugemischt wurde. Der günstigste Zusatz an Chlorcalcium beträgt je nach der chemischen Zusammensetzung der Cemente 0,5 bis 5 Proc. Gyps, dem trockenen, fertigen Cemente zugesetzt und dann mit Süfswasser angemacht, ist ein vortrefflicher Langsambinder. Je nach der Natur des Cementes schwankt die Menge des anzuwendenden Gypses zwischen 1 bis 2,5 Proc. Gyps ist ein besserer Langsambinder als Chlorcalcium. Es wurde eine Reihe von Zugversuchen sowie Druckproben mit verschiedenen Cementen bei Zusatz von Chlorcalcium bezw. Gyps durchgeführt. Es stellte sich heraus, dafs Gyps sowie Chlorcalcium die Druckfestigkeit erhöhen, hierbei aber Chlorcalcium besser zu wirken

[1]) Chemikerzeit. 22, 9—10, 51—52.

scheint als Gyps. Zum Schlusse wird noch die mittlere chemische Zusammensetzung der bei der Untersuchung verwendeten Cemente angegeben. *Dz.*

Eisen.

F. Haber. Ueber galvanisch gefälltes Eisen [1]). — Die Banknotendruckerei der Oesterreichisch-Ungarischen Bank druckt ihre Noten von Eisenclichés und fällt diese Clichés aus dem Eisenbade von Klein (Eisenvitriol und Magnesiumsulfat) unter Bedingungen, die sie geheim hält. Höchst wahrscheinlich ist die Stromdichte eine sehr geringe, da eine 2 mm starke Eisenplatte ca. $1^1/_2$ Monate zur Herstellung benöthigt. Von einer solchen Platte hat nun Verfasser den Wasserstoffgehalt bestimmt, indem er eine bestimmte Substanzmenge im Sauerstoffstrome bei 1200° verbrannte. Hierbei ergab sich ein Gehalt von 0,018 bezw. 0,012 Proc. H. Um zu ermitteln, welchen Betrag bei Fällung mit hohen Stromdichten der Wasserstoffgehalt im Eisen erreicht, wurde aus einem Eisenbade, das je $^1/_2$ Mol. Eisenvitriol und Magnesiumsulfat im Liter enthielt, mit $2^1/_4$ Amp. pro Quadratdecimeter kathodischer Stromdichte Eisen auf versilbertem und dann jodirtem Kupfer niedergeschlagen und solches niedergeschlagenes Eisen in obiger Weise verbrannt. Drei Proben ergaben 0,09 bezw. 0,11 und 0,085 Proc. H. Von Lenz werden aufser Wasser und Wasserstoff auch Kohlenoxyd, Kohlensäure und Stickstoff als Bestandtheile des elektrolytisch gefällten Eisens erwähnt, und glaubt Lenz, dafs Stickstoff und Kohlensäure bei der Fällung des Eisens aus der Luft und CO_2 haltenden Lösung mit niedergerissen werden. Verfasser hält diese Angaben für revisionsbedürftig und will diese Bestimmungen wiederholen. Aus dem oben erwähnten Eisenbade erhielt Verfasser bei 0,25 Amp. auf einseitig lackirter Kupferfläche einen tadellosen Eisenniederschlag. Die mit zu hoher Stromstärke niedergeschlagenen, stark wasserstoffhaltigen Eisenblättchen stofsen, wenn man sie trocken in eine Bunsenflamme bringt, ihren Gasgehalt mit Knistern und Funkensprühen aus. *Tr.*

Charpy. Elektrischer Ofen zum Härten von Stahl [2]). — Dieser Ofen besteht aus einem Rohr von feuerfestem Material, um das Platinfäden gewickelt sind. Darum liegt ein Asbestmantel, darauf Wärmeschutzmasse. Das Ganze steckt in einem eisernen Rohr, dessen Enden Wasserkühlung tragen. Man läfst das Rohr

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 4, 410—413. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1898, S. 244—245.

sich dauernd drehen, damit immer frische Stellen des zu härtenden Stahls das erhitzte Rohr berühren. Die Stromzuführung geschieht durch zwei Schleifcontacte. Durch Regulirung des Stromes läfst sich jede Temperatur von 200 bis 1300° bis auf 2° constant erhalten. Der Ofen kann durch eine geeignete Vorrichtung in senkrechte Lage gebracht werden, so dafs die Stahlstücke direct in die Härtungsflüssigkeit fallen. *Op.*

A. Renggli. Verfahren zur Herstellung nielloartiger Verzierungen auf Eisen und Stahl. [D. R.-P. Nr. 100143 [1].] — Das blank polirte und durch Erhitzen mit einem schwarzen oder schwarzblauen Untergrund versehene Metall wird unter Benutzung einer geeigneten Reservage mit einer Zeichnung bedeckt und hierauf mit concentrirter Salzsäure derart behandelt, dafs nur der schwarze Untergrund angegriffen wird, das unterliegende Metall jedoch unberührt bleibt. Hierauf wird die Säure abgespült und die Reservage durch geeignete Lösungsmittel entfernt. Die durch die Säure freigelegten Theile des Metalles können auch galvanisch mit einem Silber- oder anderen Ueberzug versehen werden. *Op.*

Hanns Freiherr von Jüptner. Beiträge zur Lösungstheorie von Eisen und Stahl [2]. — Verfasser wendet die Lösungsgesetze auf Eisen mit gelöstem Kohlenstoff, Mangan und Silicium an, indem er hierbei von der Auffassung ausgeht, dafs Eisen und Stahl wie andere Metalllegirungen als feste Lösungen aufzufassen sind. Bezüglich der Molekulargröfse dieser gelösten Elemente gelangt er auf Grund der Schmelzpunktserniedrigung zu folgendem Ergebnifs: 1. Sind Mangan und Silicium abwesend, so bestehen die Moleküle des gelösten C vermuthlich aus drei Atomen. 2. Mit zunehmendem Si-Gehalt wächst im Allgemeinen die Gröfse der (C Si)-Moleküle, desgleichen mit zunehmendem Mn-Gehalt. Die gelösten Siliciummoleküle sind vermuthlich siebenatomig, Si_7. Durch Berechnung findet Verfasser weiterhin, dafs Eisen und Stahl je nach C-Gehalt und Temperatur verschiedene polymere Eisencarbide von der Formel $C_n Fe_{3n}$ enthalten. Bei höheren Temperaturen sind in ein und demselben Stahle einfacher zusammengesetzte Carbide vorhanden als bei niederer Temperatur resp. langsamem Erkalten. Aus der Berechnung ergiebt sich für höhere Temperaturen eine mit dem C-Gehalte wachsende Molekulargröfse des Eisencarbids. Für Stahl mit weniger als 1 Proc. ist dieses Resultat wegen beginnender Dissociation des Carbids ungewifs. *Tr.*

---

[1]) Patentbl. **19**, 916. — [2]) Oesterr. Zeitschr. Berg- u. Hüttenw. **46**, 537—539 u. 591—592; Ref. Chem. Centr. **69**, II, 854—865, 961.

Albert Sauveur. Die Mikrostructur des Stahles und die currenten Härtungstheorien, übersetzt von Hanns Freiherrn von Jüptner[1]). — Diese Arbeit behandelt die gegenwärtigen Härtungstheorien und lehrt, wie das Mikroskop bei der Analyse des Stahles zu verwerthen ist. In der Einleitung wird zunächst der Begriff „kritische Punkte“ erklärt. Darunter versteht man diejenigen Temperaturpunkte, bei denen beim Erhitzen oder Abkühlen von Stahl eine Wärmebindung bezw. -entbindung erfolgt. Hierdurch entsteht eine Zustandsänderung des Stahles, welche auf die chemischen, physikalischen und mechanischen Eigenschaften des Metalles von grofsem Einflufs ist. Osmond hatte diese Punkte zuerst mit Hülfe des Pyrometers von Le Chatelier bestimmt. Die beim Erwärmen beobachteten Punkte werden mit (Ac), die beim Erkalten mit (Ar) bezeichnet. Beide sind nach Howe entgegengesetzte Phasen desselben Phänomens. Wird bei hoch erhitztem Stahl die Abkühlung beschleunigt, so sinkt (Ar) und verschwindet ganz beim Abschrecken. Im letzteren Falle tritt keine Zustandsänderung ein, wodurch die Härte des abgeschreckten Stahles bedingt ist. Bei Stahl mit hohem und mittlerem C-Gehalt ist nur ein kritischer Punkt zu beobachten, weicher Stahl weist zwei oder drei auf. Verunreinigungen wie Mn, Ni, Cr und W erniedrigen die kritischen Punkte sehr. Um die Mikrostructur des Stahles sichtbar zu machen, taucht man die polirten Schnittflächen in concentrirte HNO_3 ein und spült dann mit Wasser ab, oder man ätzt nach Osmond mit Jodtinctur. Auch kann man sich hierzu des „Reliefschleifens“ bedienen, d. h. man polirt zuletzt mit einer nachgiebigen Unterlage, so dafs die verschiedenen Bestandtheile ungleichmäfsig abgeschliffen werden und die härtesten ein Relief bilden. Jeder Stahl enthält nun einen oder mehrere der folgenden Bestandtheile: Ferrit, Cementit, Perlit und Martensit. *Ferrit* bildet die ganze Masse des kohlenstofffreien Eisens, er bildet drei Hauptformen. 1. Im weichen Stahle bei langsamer Abkühlung oder nach dem Abschrecken unterhalb des kritischen Temperaturintervalles erhält man ihn in körnigen Krystallen (Hexaëdern oder Octaëdern). 2. In mittelhartem, langsam abgekühltem Stahl bildet er den Perlit einhüllende Häute, die geätzte Schnittfläche zeigt dann Netzwerkstructur. 3. Ferrit ist ein Formbestandtheil des Perlits, der aus einer innigen Mischung von Ferrit und Cementit besteht. Ferrit ist der weichste aller Be-

[1]) Oesterr. Zeitschr. Berg- u. Hüttenw. **46**, 177—181, 195—197, 212—214, 230—231, 246—250, 260—263, 272—276, 288—292, 319—325.

standtheile, erscheint auf der Aetzfläche weifsglänzend und vertieft. *Cementit* ist Fe_3C. Kommt 1. im harten Stahl vor, doch stets structurlos, 2. als sehr dünnes Häutchen und 3. als Structurelement des Perlits. Auf der Aetzfläche erscheint Cementit heller und glänzender als Ferrit, er ist erst bei Stahl mit über 99 Proc. C bemerkbar und ist der härteste Bestandtheil. *Perlit* tritt in blätteriger und in körniger Varietät auf, ist eine Mischung von Ferrit und Cementit, bewirkt ein perlmutterähnliches Farbenspiel. Durch die Anwesenheit von Perlit documentirt sich, dafs der Stahl ausgeglüht oder von hoher Temperatur langsam abgekühlt ist. Er kommt stets in ungehärtetem Stahl vor, ist bei der Aetzung dunkel und nimmt mit steigendem C zu. Bei 0,8 Proc. C besteht die ganze Masse aus Perlit; erhöht sich der C, so tritt immer mehr freier Cementit auf. Die Zusammensetzung des Perlits ist 0,8 Proc. C oder etwa 12 Proc. Fe_3C und 88 Proc. Ferrit. Die Structur des ungehärteten Stahles erklärt sich aus Folgendem: Kohlenstoff und Eisen bilden Fe_3C, Ferrit und Cementit geben in bestimmten Verhältnissen Perlit oder können als Ueberschufs auftreten. Da die Zusammensetzung von Cementit und Perlit bekannt ist, so läfst sich die mikrographische Zusammensetzung eines Stahles leicht berechnen. *Martensit* ist der bei hoher Temperatur existirende Bestandtheil des Stahles, der, durch schnelle Abkühlung erhalten, die Härte des abgeschreckten Stahles bewirkt. Seine Zusammensetzung ist noch nicht aufgeklärt, Kohlenstoff und Eisen enthält er nicht in bestimmten Verhältnissen. In sehr weichem abgeschrecktem Stahl ist er neben Ferrit zu 75 Proc. enthalten, während er die Gesammtmenge des gehärteten Stahles mit 0,25 bis 0,8 Proc. C ausmacht. Die Härte beim Martensit ist schwankend, Aetzmittel färben ihn dunkel, die Structur ist erst bei starker Vergröfserung zu erkennen. Gehärteter Stahl ist daher entweder Martensit allein, oder Martensit mit Cementit oder Ferrit; ungehärteter Stahl besteht hingegen aus Perlit bezw. Perlit, Cementit, Ferrit. Die von Osmond vermutheten Uebergangsformen: *Sorbit* und *Troostit* konnte Verfasser nicht erkennen. Die weiteren Versuche lehren, dafs bei jeder Stahlsorte das Passieren jedes kritischen Punktes beim Abkühlen von einer bestimmten Structurveränderung begleitet ist. Stahlstangen wurden beträchtlich über die kritische Zone erwärmt und durch langsame Abkühlung über, zwischen und unter den kritischen Punkten abgeschreckt. Man erhält so im kalten Metalle dasselbe Structurbild wie bei der Abschreckungstemperatur. Bei 200facher linearer Vergröfserung wurden solche Structurbilder

gezeichnet und die Flächen der verschiedenen Bestandtheile mit dem Planimeter gemessen. In einer Tabelle sind dann die hierbei erhaltenen Procentwerthe, die den Flächeninhalt der Bestandtheile darstellen, zusammengefafst. Jeder kritische Punkt wird von einer Structurveränderung begleitet, welche mit demselben beginnt und endet. In von kritischen Punkten freien Temperaturzonen ist auch keine Veränderung in der mikroskopischen Zusammensetzung nachzuweisen. Zustandsänderungen, die bei oberen Verzögerungen Ar_3 und Ar_2 vor sich gehen, sind structurelle und bestehen in der Ausscheidung einer gewissen Menge von Ferrit, der oberhalb dieser kritischen Punkte im Martensit enthalten war. Die Veränderung, welche bei dem niedrigeren Punkte Ar_1 oder $Ar_{3,2,1}$ (im Stahl, welcher nur einen kritischen Punkt besitzt) stattfindet, die ein Verschwinden des Martensits und Erscheinen von Perlit bedingt, würde eine chemische, auf der Bildung von Fe_3C beruhende Veränderung anzeigen. Für die Structurveränderungen ist folgende Erklärung möglich. Wird Kohlenstoffstahl über den höchsten kritischen Punkt, Ac_1, erwärmt, so treten 0,5 Proc. C und 99,5 Proc. Fe zu Martensit zusammen. Ist mehr als 0,5 Proc. C im Stahl vorhanden, so nimmt Martensit sämmtliches Eisen auf, und bei weiterer Erhitzung erfolgt weder eine neue Structurveränderung, noch ist ein zweiter kritischer Punkt zu beobachten. Da Martensit nie mehr als 0,9 Proc. C aufweist, so findet man, wenn mehr Kohlenstoff vorhanden ist, Cementit im Stahl. Ist ein Stahl ärmer an C als 0,5 Proc., so bleibt oberhalb Ac_1 Eisen unabsorbirt als Ferrit; erhitzt man weiter, so kommt man zu einem neuen kritischen Punkte Ac_2, es steigt der Sättigungspunkt des C für Fe auf 1:400 (0,25 Proc. C und 99,75 Proc. Fe), es wird eine gewisse Menge Ferrit vom Martensit aufgenommen, und ein neues structurelles Gleichgewicht wird geschaffen. Enthält Stahl mehr als 0,25 Proc. C, so verschwindet, während Ac_2 aller freie Ferrit und weiteres Erhitzen bewirkt, keine Structurveränderung und keinen neuen kritischen Punkt. Zwischen 0,25 und 0,5 Proc. C hat Stahl nur zwei kritische Punkte. Unter 0,25 Proc. C bleibt oberhalb Ac_2 ein Theil Ferrit unabsorbirt. Weiche Stahlsorten weisen noch einen dritten kritischen Punkt, Ac_3, auf, welcher den Sättigungspunkt des C für Fe auf 1 : 800 (0,12 Proc. C und 99,88 Proc. Fe) erhöht; es wird dann der ganze oder ein Theil des restirenden Ferrits vom Martensit assimilirt. Ist mehr als 0,12 Proc. C vorhanden, so verschwindet aller Ferrit, bei weniger bleibt beim Erhitzen etwas Ferrit unabsorbirt. Während der Abkühlung treten diese Erscheinungen bei Ar_3, Ar_2 und

Ar_1 im umgekehrten Sinne ein. Ferrit, der bei Ac_3 und Ac_2 absorbirt wurde, wird bei Ar_3 und Ar_2 wieder abgeschieden, und bei Ar_1 verwandelt sich Martensit in Perlit. — Im zweiten Haupttheil seiner Arbeit behandelt Verfasser die currenten Härtungstheorien. Zwei Haupttheorien nehmen an, daſs bei der Härtung des Stahles die rasche Abkühlung zur Erhaltung eines speciellen Zustandes wirksam sei, der bei Rothgluth existirt, bei niederer Temperatur aber nicht stabil ist. Es sinkt bei rascher Abkühlung die Temperatur so rasch unter den kritischen Punkt, daſs keine Zustandsänderung erfolgen kann. Der Kohlenstoff bleibt als „Härtungskohlenstoff" erhalten. Nach der „Kohlenstofftheorie" wird das Zurückhalten des C im Härtungszustande als unmittelbare Ursache der Härtung angesehen, während die „Allotropentheorie" seine Wirkung als eine indirecte ansieht. Nach letzterer geht oberhalb der kritischen Zone das Eisen in einen harten, mit (β) bezeichneten allotropen Zustand über, der bei schneller Abkühlung erhalten bleibt, während langsames Abkühlen in der kritischen Zone eine Umwandlung in die gewöhnliche (α) Form zur Folge hat. Howe nimmt an, daſs die Härtung des Stahles von einem Carbid einer allotropen Form des Eisens herrührt, das bei hoher Temperatur existirt. Arnold leitet die Härtung von einem sehr verdünnten (attenuated) und sehr harten Eisencarbide ab. Da Martensit der Bestandtheil ist, der dem abgeschreckten Stahle die Härte verleiht und dieser keinen constanten C-Gehalt aufweist, so kann jener Härtungsbestandtheil nicht, wie Arnold annimmt, eine chemische Verbindung sein. Es sei daher besser, den C im Martensit vertheilt oder gelöst anzunehmen. Beim Erhitzen erfolgt bei jedem kritischen Punkte eine Steigerung des Diffusionsvermögens der Kohle, so daſs sie sich durch eine gröſsere Ferritmenge vertheilt. Es ist noch unentschieden, ob C als solcher oder in irgend einer bestimmteren chemischen Verbindung mit dem Eisen zur Diffusion kommt. Es wird die „Kohlenstofftheorie", nach welcher die Härtung des Stahles von einem bei hohen Temperaturen auftretenden harten Zustande des Kohlenstoffs abgeleitet wird, besprochen. Diese Auffassung wird von Ledebur für incorrect gehalten, da nach dieser Theorie nicht ein „harter Zustand" des Kohlenstoffs im gehärteten Stahl angenommen wird, sondern der Kohlenstoff im flüssigen Stahl oder oberhalb der kritischen Temperatur in Lösung vorhanden sein soll. Beim raschen Abkühlen bleibt der gröſste Theil in Lösung und wird dann als Härtungskohle bezeichnet, da beim Stahl die Härte mit der Menge dieses Kohlenstoffs zunimmt. Mit der Allotropentheorie

von Osmond, sowie mit der von Arnold aufgestellten „Subcarbidtheorie“ erklärt sich Verfasser nicht einverstanden. Ueberhaupt seien alle bisher aufgestellten Theorien nicht im Stande, alle diejenigen Thatsachen ungezwungen zu erklären, die man am Stahl mit Sicherheit erkannt hat. Er kommt schliefslich zu der Ansicht, dafs das Carbid Fe_3C der eigentliche Härtungsbestandtheil des Stahles sei. Dieses sei bei hoher Temperatur im Eisen vollkommen diffundirt, also sehr fein vertheilt. Durch den letzteren Umstand liefse sich die Thatsache erklären, dafs gehärteter Stahl, der mit kalter verdünnter Säure behandelt wird, den gröfsten Theil des C als Kohlenwasserstoff abgiebt. Im ungehärteten Stahl, wo Fe_3C (Cement) als Structurelement des Perlits existirt, hat keine Durchdringung stattgefunden, es bleibt daher bei der Behandlung mit Säuren Fe_3C in relativ grofsen Körnern oder Platten im Rückstande. Es folgt nun eine Discussion, an der Ledebur, Hodfield, Arnold, Roberts-Austen, Campbell u. A. theilnehmen. Arnold betont, dafs die meisten Thatsachen gegen die Annahme, die Sauveur macht, sprächen; es sei beispielsweise nicht erklärlich, warum das specifische Gewicht des gehärteten Stahles kleiner ist als das des gewöhnlichen, wenn der Unterschied nur in einer mehr oder minder feinen Vertheilung des Carbids zu suchen sei. Roberts-Austen meint, dafs die Allotropentheorie durch die neueren experimentellen Befunde immer mehr gestützt würde. Langley und Metcalf suchen die Erscheinungen durch einen Spannungszustand des Stahles, der von einer Störung der Krystallisationskräfte durch den bei rascher Abkühlung in Lösung erhaltenen C abzuleiten ist, zu erklären. Campbell ist der Ansicht, dafs die im Eisen enthaltenen Carbide Polymere des Typus $C_nFe_{3n}(Fe_3C)$ seien. Perlit sei aber nicht eine Mischung, sondern ein Complex $C_nFe_{3n}Fe_{18n}$. Der Werth (n) wechselt bei den verschiedenen Stahlsorten. Im Stahl mit weniger als 1,3 Proc. C ist vorwiegend C_4Fe_{12} enthalten. Auch C_2Fe_6, C_3Fe_9 und C_5Fe_{15} seien nachgewiesen. Ueber die Punkte Ar_2 und Ar_3 resp. Ac_2 und Ac_3 wird nach Campbell vermuthet, dafs sie eine Dissociation höherer Glieder der $Fe_{3n}C_n$-Reihe in niedere Glieder bedeuten, die beim Abschrecken gelöst bleiben. Nach Campbell soll Härte und Brüchigkeit wahrscheinlich von einer allotropen Form des Eisens bedingt sein, während durch gelöste Ferrocarbide das Wachsen der Festigkeit, Elasticität des Rückhaltungsvermögens für Magnetismus verursacht werden könnte. In der Discussion wird weiterhin dem Verfasser von Osmond entgegengestellt, dafs, wenn man die physikalischen, chemischen

und mechanischen Erscheinungen aus der verschiedenen Vertheilung des Fe_3C erklären will, so wäre zwar vom chemischen Standpunkte die leichte Angreifbarkeit des sehr fein vertheilten Carbids zu verstehen, nicht aber vom physikalischen Standpunkte. Das Auftreten der Punkte Ar_3 und Ar_2 kann man nicht durch bloſse Veränderungen in der Vertheilung des Carbids erklären. Auch könne durch feinere Vertheilung des Carbids die Härte nicht vermehrt, sondern nur verringert werden. Osmond bespricht dann den gegenwärtigen Stand der Allotropentheorie. Im Schluſs der Discussion, in der Verfasser auf Ausführungen von Howe antwortet, kommt wesentlich Neues nicht zu Tage. *Tr.*

F. Osmond. Ueber die Mikrostructur der Legirungen von Eisen und Nickel [1]). — Bei einem Nickelgehalt von 8 Proc. oder ein wenig mehr ist die Structur derjenigen des gewöhnlichen Stahles ähnlich. Die Körner sind kleiner, zeigen wenig Neigung, sich unter dem Einfluſs einer erhöhten Temperatur zu vergröſsern, was dem Bruch einen faserigen Anstrich giebt. Bei 12 bis 25 Proc. beobachtet man geradlinige faserige Bündel, die sich in drei Hauptrichtungen orientiren lassen. Ist Kohlenstoff in geringer Menge vorhanden, so bildet er keine ausgeschiedenen Carbide und der Charakter der Legirung entspricht dem mit Kohle gehärteten Stahle. Schlieſslich nicht magnetische 25 proc. Nickellegirungen und magnetische Legirungen von 30 bis 50 Proc. Nickelgehalt zeigen krystallinische Structur, die sich in Folge des eigenartigen Wachsthums der Krystalle nicht bestimmen läſst. Verfasser bemerkt noch, daſs die Nickeleisenlegirungen die Eigenthümlichkeit aufweisen, beim Schmieden leicht schieferig zu werden, eine Eigenschaft, die man auch bei gewöhnlichem weichem Stahl, wenn er nicht homogen ist, antrifft. *Tr.*

E. Cohen. Ueber das Vorkommen von Eisencarbid (Cohenit) im terrestrischen Nickeleisen von Niakornak bei Jakobshavn in Nord-Grönland [2]). — Im terrestrischen Eisen von Ovifak hatte Verfasser schon früher ein mit Cohenit der Meteoriten vollkommen übereinstimmendes Eisencarbid nachgewiesen. Als nun das Eisen von Niakornak mit Salzsäure ($1\,HCl + 20\,H_2O$) behandelt wurde, löste sich 46,53 Proc. Nickeleisen, es hinterblieb 52,18 Proc. Kohlenstoffeisen, 0,06 Proc. Kohle und 1,23 Proc. Gesteinsbrocken, Silicatkörner und Reste. Das *Eisencarbid* bildete bis 5 mm groſse Krystallaggregate von lockerem Gefüge, daneben kleine

---

[1]) Compt. rend. **126**, 1352—1354. — [2]) N. Jahrb. f. Mineral. 1898, II, 386—387.

Flitter. In concentrirter heifser Salzsäure löst es sich, indem eine kohlige Substanz in leichten Flocken abgeschieden wird. Mit verdünnter Salzsäure behandelt, scheidet sich kein Kohlenstoff ab, es scheint also kein ungebundener Kohlenstoff vorhanden zu sein. Die Analyse ergab 91,60 Fe, 1,25 Ni, 0,37 Co, 6,44 C und 0,07 P. *Tr.*

P. Williams. Ueber ein Doppelcarbid von Eisen und Wolfram [1]). — Erhitzt man eine Mischung von 150 g Wolframsäure, 250 g Eisen und 80 g Koks im Kohletiegel 5 bis 6 Minuten im elektrischen Ofen mit einem Strom von 900 Amp. und 45 Volt, so erhält man einen geschmolzenen Regulus, der, wenn er mit heifser concentrirter Salzsäure behandelt wird, zwei Doppelcarbide von Wolfram und Eisen, einfaches Wolframcarbid (WC) und Graphit als Rückstand hinterläfst. Die Doppelcarbide entzieht man der Masse mittelst des Magneten. Behandelt man dieses Gemisch mit Königswasser, so wird ein Theil davon rasch angegriffen, und es bleibt ein Rückstand, dessen Analyse auf ein *Eisenwolframcarbid*, $2 Fe_3C . 3 W_2C$, stimmt. Dasselbe erscheint unter dem Mikroskop in Gestalt von kleinen, glänzenden Prismen, es ritzt leicht Glas, nicht hingegen den Bergkrystall, ist magnetisch und besitzt bei 18° die Dichte 13,4. Im H-Strome wird es bei Rothgluth nicht verändert, während Chlor die Chloride von Eisen und Wolfram liefert; Brom und Jod greifen es langsamer an. Im Sauerstoffstrome oxydirt es sich langsam bei Rothgluth, während Schwefel ohne Einwirkung ist. Salpetersäure und Schwefelsäure lösen dieses Carbid rasch, ferner wird es zersetzt von verschiedenen Stoffen wie chlorsaurem, salpetersaurem, kohlensaurem und saurem schwefelsaurem Kalium. *Tr.*

Percy Williams. Ueber Darstellung und Eigenschaften von Doppelcarbiden von Eisen und Chrom, sowie von Eisen und Wolfram [2]). — Als ein Gemisch von 200 g Cr_2O_3, 200 g Fe und 70 g Koks im Kohletiegel fünf Minuten im elektrischen Ofen mit einem Strom von 900 Amp. und 45 Volt erhitzt wurde, entstand ein krystallinischer Regulus, der, bei Wasserbadtemperatur mit Königswasser behandelt, Krystalle lieferte, die mittelst Bromoform von kleinen Mengen von Graphit getrennt, zu dem *Eisenchromcarbid*, $3 Fe_3C . 2 Cr_3C_2$, führten. Dasselbe bildet metallische Nadeln, ritzt Glas, ist nicht magnetisch und hat bei 19° die Dichte 7,22. Chlor greift das Doppelcarbid leicht bei Rothgluth an, Brom und Jod reagiren langsamer. Bei analoger Behandlung

[1]) Compt. rend. 127, 410—412. — [2]) Daselbst, S. 483—484.

von 130 g Molybdändioxyd, 300 g Eisen und 50 g Koks im elektrischen Ofen gewinnt man einen Regulus, der, mit Salzsäure behandelt, ein Gemisch giebt, dessen nicht magnetischer Antheil ein Gemisch eines *Eisenmolybdäncarbids*, $Mo_2C . Fe_3C$, mit Graphit darstellt. Von letzterem läfst sich das Doppelcarbid mittelst Bromoform oder Methylenjodid befreien. Dasselbe bildet nach dem Reinigen ein graues Krystallpulver, dessen Dichte 7,47 bei 18° beträgt. Chlor, Brom und Jod greifen dieses Carbid an. *Tr.*

A. Carnot und Goutal. Untersuchung über den Zustand, in dem sich Silicium und Chrom in den Producten der Eisenverhüttung finden [1]). — Früher [2]) haben Verfasser schon gezeigt, dafs in manganarmem Ferrosilicium eine Eisensiliciumverbindung $SiFe$ enthalten ist neben anderen Siliciumverbindungen, mit deren Beschreibung sich die vorliegende Arbeit befafst. Läfst man sehr manganarmes Ferrosilicium 15 Tage lang mit sehr verdünnter Schwefelsäure (5:100) stehen, so erhält man einen Rückstand, der hauptsächlich aus Kohlenstoff, verschiedenen Siliciden und Siliciumhydroxyd besteht. Durch Behandeln dieses Rückstandes mit heifser verdünnter Kalilauge beseitigt man das Siliciumhydroxyd sowie $SiFe$, entfernt dann mit verdünnter Schwefelsäure die Hydroxyde von Eisen und Mangan, wäscht nach, trocknet, calcinirt leicht und entzieht dem Rückstand mittelst Magnet die *Eisensiliciumverbindung*, $SiFe_2$. Eine solche Verbindung ist schon von Moissan im elektrischen Ofen bereitet worden, doch unterscheidet sich diese letztere von der hier beschriebenen durch ihre Unlöslichkeit in Säuren. Bei analoger Behandlung von Producten, die reich an Mangan und Silicium sind, gelingt es, neben freiem Kohlenstoff ein Doppelsilicid von Eisen und Mangan von der Zusammensetzung SiM_3, worin M die Summe der beiden Metalle bedeutet, zu isoliren. Auch im Ferromangan liefs sich die obige Verbindung $SiFe_2$ in obiger Weise nachweisen. Als Verfasser Ferrochrom zwei Tage lang mit reiner Salzsäure bei 60° behandelten, erhielten sie unlösliche Rückstände, die mittelst einer Lösung von Cadmiumborwolframat gereinigt und hierauf mit Kaliumbisulfat angegriffen wurden. Der Rückstand entsprach der Formel $Fe_3Cr_9C_7$ oder $CFe_3 . 3C_2Cr_3$. Chromstahl, der wenig Kohlenstoff enthält, geht mit verdünnten, kalten Säuren leicht in Lösung, während ein kohlenstoffreicher Chromstahl nur sehr schwierig angegriffen wird. Behandelt man nun solchen C-reichen Chromstahl mit Kaliumkupferchlorid, so verbleibt alles Chrom im

---

[1]) Compt. rend. 126, 1240—1245. — [2]) JB. f. 1897, S. 840, 841.

unlöslichen Rückstand, während C-armer Chromstahl beim Lösen leicht einen Theil des Chromgehaltes verliert. In beiden Fällen gelang es den Verfassern, eine Verbindung $3\,CFe_3 . Cr_2C_3$ zu isoliren. *Tr.*

E. D. Campbell und Wm. E. Hartman. Ueber den Einfluſs von Silicium auf die Lösungswärme von Kohlenstoffguſseisen [1]. — Bekanntlich zeigt das Guſseisen Veränderungen in der Farbe in dem Maſse, wie die Temperatur des Ofens, in dem es bereitet wird, steigt. Dieser Farbenwechsel dauert so lange, bis die Temperatur erreicht wird, bei der das silberige oder glasige Eisen entsteht, dann tritt ein sehr starker Wechsel in dem Aussehen und den Eigenschaften des Eisens auf. Verfasser waren der Ansicht, daſs dieses besondere Aussehen des silberigen Eisens auf einen Formwechsel des Siliciums zurückzuführen sein dürfte, und haben versucht, diese Frage auf thermochemischem Wege zu entscheiden. Zu diesen calorimetrischen Bestimmungen wurde das Eisen (1 g) in einer Lösung von $(NH_4Cl)_2 . CuCl_2 : 50\,H_2O$ + 0,84 Proc. HCl gelöst und die Temperaturerhöhung mit Hülfe eines in $^1/_{100}$ Grade eingetheilten Beckmann'schen Thermometers ermittelt. Bei den verschiedenen Proben schwankte die Temperaturerhöhung zwischen 2,780 und 3,715°. Aus den Untersuchungen ziehen Verfasser, welche die Ergebnisse ihrer Versuche tabellarisch zusammengestellt haben, folgende Schlüsse. Ist das Eisen bei einer genügend hohen Temperatur im Ofen dargestellt oder ist in demselben ein mäſsiger Betrag von Silicium (1,4 Proc.) enthalten, so enthält es den Kohlenstoff fast ganz als Graphitkohlenstoff oder in der graphitischen Härteform, und ist dann die Wärme, welche bei der Oxydation des Siliciums entwickelt wird, proportional dem Siliciumgehalt. Bei niedriger Ofentemperatur und niedrigem Siliciumgehalt ist der Kohlenstoff meist in gebundener Form im Eisen enthalten, die entwickelte Wärme wird dann sehr verringert, da eine groſse Wärmemenge nöthig ist, um die Verbindungen von Eisen und Kohlenstoff bezw. von Eisen, Silicium und Kohlenstoff oder von Kohlenstoff und Silicium zu zersetzen. Zur Oxydation von 1 g Silicium sind allein 3824 Cal. nöthig. Die Resultate, die beim Lösen von Guſseisen erhalten wurden, gaben ein Maximum von 3303 Cal.; eine Verbindung von Silicium und Eisen muſs eine beträchtliche Bildungswärme erfordern, und zwar als Minimum 14900 Cal. Ist der Procentgehalt an Silicium genügend oder nahezu genügend, um

[1]) Amer. Chem. Soc. J. **20**, 690—695.

der empirischen Formel $SiFe_3$ zu entsprechen, so wird die Verbindung in Ammoniumkupferchlorid unlöslich. Dies ist der Fall bei hohem siliciumhaltigen Siliciumeisen. Verfasser bemerken noch, dafs ihre Beobachtungen nicht vollkommen übereinstimmen mit denen von Osmond[1]) und führen dies entweder darauf zurück, dafs ihre Proben aufser dem Silicium andere Elemente in sehr geringer Menge enthielten, oder dafs sie anstatt einer neutralen eine schwach saure Kupferlösung benutzten. *Tr.*

H. Pellat. Ueber die Verflüchtigung des Eisens bei gewöhnlicher Temperatur[2]). — Verfasser hatte die Beobachtung gemacht, dafs ein Stück Eisen auf einer Bromsilbergelatineplatte in vollkommener Dunkelheit nach mehreren Wochen einen Einflufs auf die Platte erkennen liefs, selbst wenn das Metall durch ein Bristolpapier von der Platte getrennt war. Um nun die Frage zu entscheiden, ob es sich hier um eine Verflüchtigung des Eisens oder einer Verbindung desselben bei gewöhnlicher Temperatur oder um eine vom Eisen ausgehende, den Uranstrahlen von Becquerel analoge Belichtung handle, hat Verfasser folgenden Versuch angestellt. Er brachte zu diesem Zwecke zwei Eisenringe, von denen der eine auf einem Deckgläschen durch ein kleines Uhrglas mit Paraffin vollständig abgeschlossen war, auf eine Bromgelatineplatte und liefs das Ganze im Dunkeln mehrere Monate liegen. Nach Ablauf dieser Zeit war nur im ersteren Falle ein Eindruck auf der Platte bemerkbar. Dieses Phänomen rührt also nicht von einer Strahlung, sondern von einem flüchtigen, aus dem Eisen stammenden Körper her. *Tr.*

Ernest Wilson. Die magnetischen Eigenschaften von fast reinem Eisen[3]). — Verfasser hat hierzu ein Eisen benutzt, das keinen Phosphor, ferner 0,1 Mn, 0,013 S und Spuren von C und Si enthielt. Unter zwei Bedingungen wurde das Eisen untersucht, 1. in seinem ursprünglichen Zustande und 2. nach sorgfältigem Glühen. Bei der Untersuchungsmethode wurde ein ballistisches Galvanometer benutzt; die Resultate sind in Tabellen zusammengestellt. *Tr.*

S. R. Roget. Wirkung von fortgesetztem Erhitzen auf die magnetischen Eigenschaften von Eisen[4]). — Bei diesen Versuchen schwankte die Zeit des Erhitzens von 0 bis 27 Tagen, die Temperatur von 50 bis 260°. Die Versuchsergebnisse sind durch Curven veranschaulicht und in Tabellen zusammengestellt. *Tr.*

[1]) Compt. rend. **113**, 474; JB. f. 1892, S. 358. — [2]) Compt. rend. **126**, 1338. — [3]) Lond. R. Soc. Proc. **62**, 369—376. — [4]) Daselbst **63**, 258—267.

Robert Meldrum. Einwirkung von Wasser und Salzlösungen auf metallisches Eisen [1]). — Aus diesen Versuchen ergiebt sich, dafs die Oxydation von Eisen eintritt bei Abwesenheit von Bacterien und anderen Lebensformen, von Ammoniak und Kohlensäure. Sauerstoff und Stickstoff müssen allerdings im Wasser zugegen sein, doch genügt hier ein sehr geringer Betrag. Trotzdem ist die Frage noch nicht durch diese Versuche entschieden, ob es das Wasser ist oder der in demselben gelöste Sauerstoff, von denen das Eisen angegriffen wird. Aus den Versuchen, bei denen reines metallisches Eisen mit den verschiedensten Salzlösungen in Berührung blieb, geht hervor, dafs Kalkwasser, 1 proc. Natriumsuperoxyd, 1 proc. Natriumhydroxyd, 1 proc. Kaliumhydroxyd, 1 proc. Baryumhydroxyd, 5 proc. Strontiumhydroxyd das Eisen nicht angreifen, während Ammoniak, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, saure Phosphate von Einwirkung auf das Eisen sind. Alkalische Kalisalze scheinen stärker als die entsprechenden Natriumsalze zu wirken. Bicarbonate werden rasch zersetzt unter Bildung von weifsen bezw. gelben Niederschlägen. *Tr.*

Anton Seyda. Colorimetrische Eisenbestimmung im Wasser [2]). — Verfasser empfiehlt die Lunge'sche Methode zur Bestimmung von Eisen, welche er bei geringen Mengen desselben im Wasser in folgender Weise ausführt. Hierzu nöthig ist eine Eisenlösung, von der 1 ccm = 0,1 mg Fe (10 ccm desselben werden auf 100 verdünnt), sowie eine 10 proc. Rhodanammonlösung. 100 ccm (I) und 200 ccm (II) der Wasserprobe, die, wenn sie flockiges Eisenoxyhydrat enthält, gut umgeschüttelt werden mufs, werden mit je 1 ccm 30 proc. Salpetersäure versetzt, man kocht dann auf und concentrirt die Probe II soweit, dafs sie in einen 100 ccm-Kolben gespült werden kann. Nach dem Erkalten füllt man beide Proben auf 100 ccm auf, bringt von jeder je 5 ccm in etwa 60 ccm fassende Glascylinder, fügt 5 ccm Rhodanammonlösung und 10 ccm Aether hinzu und schüttelt gut durch. Zum Vergleiche giebt man in einen Controlcylinder 5 ccm destillirtes Wasser, ein Tropfen Salpetersäure, 5 ccm Rhodanammon, sowie 0,5 bis 1 ccm der Vergleichseisenlösung und schüttelt nach Zusatz von 10 ccm Aether um. Hat man durch tropfenweisen Zusatz von Eisenlösung im Controlcylinder dieselbe Farbenintensität der Aetherschicht erreicht, wie bei Probe I, so bringt man beide Aethersäulen auf gleiches Niveau und vergleicht endgültig im auffallenden Lichte. Dieselbe Probe macht man dann beim zweiten Versuche, indem

[1]) Chem. News 78, 202—203. — [2]) Chemikerzeit. 22, 1086.

man die doppelte Menge der im ersten Falle verbrauchten Eisenlösung verwendet und damit die Menge II vergleicht. Ein hoher Gehalt von organischer Substanz im Wasser kann Fehler bedingen. Um einen solchen zu vermeiden, wird der Abdampfrückstand des Wassers verglüht, dann mit Soda geschmolzen und schliefslich der salzsaure Auszug der Schmelze in obiger Weise behandelt. *Tr.*

E. Ewers. Zur colorimetrischen Bestimmung des Eisens [1]). — Verfasser hat verschiedene in der Literatur beschriebene Verfahren benutzt und geprüft, um Eisen in Wasser, Wein oder Milch colorimetrisch zu bestimmen. Für Wasser und Milch liefs sich das von Tiemann-Gärtner empfohlene Verfahren, das sich auf die Verwendung von Ferrocyankalium oder Rhodanammonium gründet, nur benutzen, wenn man Rhodansalz verwendet, da Ferrocyankalium deswegen unbrauchbar ist, weil die Intensität der Färbung nicht proportional dem Eisengehalte zunimmt. Als eine brauchbare Methode zur Bestimmung des Eisens im Wein hat Verfasser die von A. Bornträger [2]) herrührende Methode erkannt, bei der Eisenoxydsalze durch Rhodankalium bestimmt werden. Eine dritte Methode, die in der Arbeit des Verfassers berücksichtigt wird, stammt von Gerhard [3]). Dieselbe beruht auf der Färbung von Eisensalzen durch Tanninlösung in neutraler oder schwach alkalischer Lösung. Hierbei ist es nicht nöthig, vorhandenes Oxydulsalz ins Oxyd zu verwandeln. Da jedoch freie Aetzalkalien die Reaction beeinflussen, so verwendet Gerhard das Natriumpyrophosphatdoppelsalz. Ist das zu untersuchende Wasser sauer, so neutralisirt man es vorher; enthält es Eisen theilweise oxydirt oder abgeschieden, so behandelt man es durch Erwärmen mit etwas Oxalsäure und fügt, um Ausfällung des Eisens zu verhindern, einen Krystall citronensauren Kaliums hinzu. Die überschüssige Oxalsäure wird alsdann mit Kalk beseitigt und das Filtrat untersucht. Die Controlversuche, welche Verfasser nach dieser Methode ausführte, zeigten gute Uebereinstimmung. Durch weitere Versuche erwiesen sich die Bornträger'sche und Gerhard'sche Methode als gleichwertig und liefsen sich beide Verfahren bei der Bestimmung des Eisens im Wein verwenden. Beide Methoden konnten jedoch bei der Bestimmung des Eisens in Milch nicht Anwendung finden, da bei dem Verfahren von Gerhard der Gehalt der Milch an Erdalkalien, bei demjenigen

---

[1]) Apoth.-Zeitg. 13, 536—538. — [2]) Chemikerzeit. 20, 398; JB. f. 1896, S. 2147. — [3]) Arch. Pharm. 230, 705; JB. f. 1892, S. 2496.

von Bornträger der Phosphorsäuregehalt der Milch hinderlich waren. Schlieſslich führte Schmelzen der Milchasche mit Soda und Salpeter zu einer Trennung der Erdalkaliphosphate vom Eisen. Die gebildeten Alkaliphosphate gehen beim Behandeln der Schmelze mit Wasser in Lösung, der aus Erdalkalicarbonaten und Eisenoxyd bestehende Rückstand wird dann in Salzsäure gelöst und das Eisen nunmehr mit Rhodankalium bestimmt. Soda und Salpeter müssen eisenfrei sein, während ein geringer Eisengehalt der Salzsäure nicht berücksichtigt zu werden braucht, da bei dem im Wolf'schen Colorimeter ausgeführten Verfahren beide Vergleichsflüssigkeiten mit derselben Menge Salzsäure versetzt werden. *Tr.*

C. Meineke. Ueber den gegenwärtigen Stand der titrimetrischen Eisenbestimmung [1]). — Nachdem in dieser Arbeit verschiedene titrimetrische Bestimmungsmethoden des Eisens kurz besprochen sind, verweilt Verfasser länger bei dem von C. Reinhardt [2]) empfohlenen Verfahren, welches für technische Zwecke an Einfachheit der Ausführung und an Genauigkeit nichts zu wünschen übrig lassen soll, und faſst sein Urtheil über dieses Verfahren auf Grund eigener Versuche in folgende Sätze zusammen: Ferriverbindungen wirken auch bei groſser Verdünnung, wenn auch schwach, so doch immer bemerkbar, auf Quecksilberchlorür. Die Wirkung ist um so gröſser, je gröſser die Menge des Chlorürs. Permanganat wirkt ebenfalls, aber langsamer oxydirend, auf Quecksilberchlorür. Beobachtet man die Endreaction schnell, d. h. hört man bei dem ersten Farbenumschlage sofort auf, so kommt diese Oxydationswirkung nicht in Betracht. Es ist jedoch nöthig, den Zusatz von Zinnchlorür auf das geringste Maſs zu beschränken. Ein Ueberschuſs von Quecksilberchlorid ist nicht nachtheilig, sondern sogar zu empfehlen. Es ist daher die Titrirung mit Permanganat derjenigen mit Chromat vorzuziehen. Man kann die oxydirende Titration durch Permanganat (oder auch durch Chromat) leicht mit einer directen Titrirung durch Zinnchlorür verbinden und hat so eine vorzügliche Controle der analytischen Ergebnisse. Für solche vergleichende Versuche führt Verfasser Belege an. Es wird nun weiterhin vom Verfasser darauf aufmerksam gemacht, daſs die Titerstellung der Permanganatlösung durchaus abweichende Resultate giebt, je nachdem man ein Oxalat bezw. ein Ferrosalz zur directen Einstellung oder ein Ferrisalz, welches nach Reinhardt vor der Behandlung mit

[1]) Zeitschr. öffentl. Chem. 4, 433—445. — [2]) JB. f. 1889, S. 2396.

$KMnO_4$ durch $SnCl_2$ reducirt ist, benutzt. Durch zahlreiche Versuche wird festgestellt, dafs durch das Eisen bei normaler Behandlung die falschen Resultate nicht bedingt sein können. Es dürften diese Differenzen daher wohl ausschliefslich auf eine Reaction zwischen Hg_2Cl_2 und dem entstandenen Eisenchlorid zurückzuführen sein. Bedient man sich daher zur Reduction des Eisenchlorids in der zu analysirenden Lösung des $SnCl_2$ und titrirt, nachdem überschüssiges $SnCl_2$ durch $HgCl_2$ entfernt ist, mit Chromat oder Permanganat, so mufs die Einstellung der Titerflüssigkeit unter möglichst genau denselben Verhältnissen erfolgen, wie die Titrirung bei der Analyse. Verfasser weist noch darauf hin, dafs man auf die Auswahl des zur Titerlösung verwendeten Eisens oder Eisensalzes besonderen Werth legen solle. *Tr.*

E. Saville Peck. Notizen über Ferrum reductum [1]). — Verfasser hat verschiedene Sorten dieses Präparates untersucht und gefunden, dafs beim Lösen in Salzsäure immer ein kleiner Rückstand von Kohlenstoff und SiO_2 hinterblieb. Der entwickelte Wasserstoff zeigte in allen Fällen einen Geruch, der an Kohlenwasserstoff erinnert, auch Schwefelwasserstoff liefs sich nachweisen. In den meisten Proben war auch Arsen zu erkennen, und einige Proben enthielten Alkalicarbonat. Verfasser spricht dann über die Bestimmung des Eisens im Ferrum reductum nach der von der Brit. Pharmacopöe vorgeschriebenen Kupfersulfatmethode und vergleicht die nach dieser Methode gewonnenen Resultate mit denjenigen, welche er mit der bekannten Quecksilberchloridmethode erhielt. Hieraus geht hervor, dafs die Kupfersulfatmethode stets einen höheren Procentgehalt an Eisen liefert als die Quecksilberchloridmethode. Vielleicht könnte die saure Reaction, welche die Kupfersulfatlösung zeigt, die Bildung von $FeSO_4$ veranlassen, wenn, wie es häufig vorkommt, die Probe FeO enthält, und könnte dies der Grund für die höheren Resultate sein. Andererseits könnte vielleicht auch Quecksilberchlorür, das bei der Quecksilberchloridmethode sich bildet, einen nachtheiligen Einflufs auf die oxydirende Wirkung des $HgCl_2$ gegen freies Eisen haben und hieraus sich ein niedriger Befund erklären. Zum Schlufs sind noch einige Vorschriften zur Bereitung von Ferrum reductum angeführt. *Tr.*

Georg Breustedt. Ueber jodometrische Eisenbestimmung [2]). — Verfasser hat die vom Deutschen Arzneibuche vorgeschriebene jodometrische Eisenbestimmungsmethode in Ferrum pulveratum

[1]) Pharm. J. 61, 159—161. — [2]) Apoth.-Zeitg. 13, 520—521.

auf Grund eingehender Untersuchungen wie folgt modificirt: 1,0 g Eisenpulver löst man in 50 ccm verdünnter Schwefelsäure im 100 ccm-Kölbchen, oxydirt mit einer Permanganatlösung (0,25 g in 25 ccm H_2O) bis zur schwachen Rosafärbung und filtrirt, nachdem nach einigem Stehen die Rosafärbung verschwunden und die Flüssigkeit bis zur Marke aufgefüllt ist, durch ein trockenes Filter. 25 ccm des Filtrates versetzt man dann mit 2,5 g Jodkalium, läfst das Ganze in einem Glase (100 ccm) mit eingeschliffenem Stöpsel eine Stunde im Dunkeln bei gewöhnlicher Temperatur stehen und titrirt dann unter Zusatz von Stärke mit $^1/_{10}$ Thiosulfat zurück. *Tr.*

Paul Lehnkering. Ueber Gehaltsbestimmungen von Eisen- und Manganerzen[1]). — Es werden die Analysen von Erzen besprochen, die dem Analytiker durch ihr abnormes Verhalten Schwierigkeiten bereiten können. Es sind das Erze, welche organische Substanzen, unlösliche Schwefelverbindungen, unlösliche Oxyde und Silicate, Titan-, Arsen- und Kupferverbindungen enthalten können. Bei der Eisenbestimmung in den Erzen nach den drei gebräuchlichsten Methoden der Titration, mit Zinnchlorür, mit Permanganat in der mit Zink reducirten schwefelsauren Lösung und in der nach Reinhardt[2]) vorbereiteten Lösung erhält man gleich genaue Resultate, wenn der Titer stimmt, alles Eisen in geeigneter Form gelöst ist und kein anderer Körper als Eisen die Titerlösung beeinflufst. Verfasser controlirt seine Titerlösung mit einer Urlösung. Hierzu verwendet er zwei Lösungen, von denen die eine 280 g, die andere 336 g reinstes Ferroammonsulfat in 4 Litern schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst enthält. Beachtet wird hierbei die völlige Abwesenheit von Kupfer und Arsen. Der Eisengehalt wird gewichtsanalytisch, auf elektrolytischem Wege und durch Titration mit Permanganat, das auf reinstes Kaliumtetraoxalat eingestellt ist, controlirt. Die Reduction mit Zink wird mit einer gewogenen Menge ausgeführt und mit derselben Menge ein blinder Versuch gemacht, da auf Kohlenwasserstoff Rücksicht zu nehmen ist. Die Urlösungen sowie die Permanganatlösungen (240 g in 40 Litern) halten sich sehr lange unverändert. Auf Temperaturdifferenzen mufs Rücksicht genommen werden. Digeriren der Erze mit Salzsäure (1,19) führt häufig das an Schwefel, Sauerstoff, Kieselsäure und Titansäure gebundene Eisen nicht in Lösung. Fast ausnahmslos lösen sich hingegen die Oxyde bei den Zinnchlorürmethoden. Man setzt der Salzsäure

[1]) Zeitschr. öffentl. Chem. 4, 459—464. — [2]) JB. f. 1889, S. 2396.

in diesem Falle überschüssiges concentrirtes Zinnchlorür zu und oxydiert dann letzteres durch Kaliumchlorat. Auch durch Schmelzen des unlöslichen Rückstandes mit Natron-Kalicarbonat wird das Eisen salzsäurelöslich. Vereinigt man beide Lösungen, so kann unter Umständen die Lösung Arsen-, Kupfer- und Titanverbindungen enthalten, die auf die Titerflüssigkeit einwirken, ebenso geringe Mengen Platin. Arsen ist bei allen drei oben erwähnten Methoden von Einfluſs, Kupfer nur dann, wenn Zinnchlorür zur Anwendung kommt. Sowohl $Ti(OH)_4$, als auch stark geglühte TiO_2, werden von Zink bei Gegenwart von Salzsäure zu Ti_2O_3 reducirt, das dann mit Eisenchlorür durch Permanganat oxydirt wird. Nicht angegriffen werden beide von concentrirtem Zinnchlorür. Arsenhaltige Erze müssen von Arsen befreit werden, kupferhaltige Erze können ohne Beseitigung des Kupfers nur nach der Zinkmethode, titanhaltige Erze nur nach den Zinnchlorürmethoden behandelt werden. Ist beim Schmelzen des unlöslichen Rückstandes behufs Oxydation von Schwefelkies Salpeterzusatz nöthig, so muſs der Salpeterüberschuſs sorgfältig entfernt werden. Organische Substanzen, wie sie in Rasenerzen vorkommen, sind von Einfluſs bei der Zink- und der Reinhardt'schen Methode, nicht bei der Zinnchlorürmethode. Für den Fall, daſs von einem Chemiker eine Schiedsanalyse verlangt wird, macht Verfasser passende Vorschläge. Für Manganbestimmungen schlägt ferner Verfasser vor, bei einer Schiedsanalyse das Mangan nur gewichtsanalytisch zu bestimmen, und zwar es als Schwefelmangan abzuscheiden. Auch das im unlöslichen Rückstande enthaltene Mangan ist hierbei mit zu bestimmen, und wird darauf aufmerksam gemacht, daſs manche Manganerze erst bei 120° völlig trocken werden. Bei der Kieselsäurebestimmung soll auſser auf unlösliche Sulfate auch auf Titansäure Rücksicht genommen werden. *Tr.*

A. Contat. Aufsatz mit Heberverschluſs für Reductionskölbchen [1]). — Bei der Reduction von Ferrisalzen mit Zink für die maſsanalytische Eisenbestimmung läſst man Wasserdampf und Wasserstoff meist durch ein Bunsen'sches Ventil entweichen. Beim Erkalten des Kolbens platzt dieser aber häufig, weil sich durch die Condensation des Wasserdampfes ein Vacuum bildet. Der Verfasser setzt auf die Kochflasche statt des Ventils eine kleine, mit Natriumbicarbonatlösung beschickte Waschflasche, durch die beim Kochen der Dampf und der Wasserstoff austritt. Beim Abkühlen werden einige Tropfen der Bicarbonatlösung zurückgesaugt,

[1]) Chemikerzeit. 22, 298.

die in der Kochflasche Kohlensäure entwickeln und dadurch den Minderdruck aufheben. Will man das Eindringen der Lösung in den Kolben vermeiden, so kann man zwei Aufsätze über einander anbringen, die so eingerichtet sind, dafs beim Abkühlen die Bicarbonatlösung aus dem oberen Aufsatz in den unteren fällt, worin sich eine Säure befindet, und der so eingerichtet ist, dafs nur das Gas, nicht die Flüssigkeit aus ihm in den Kochkolben gelangen kann. *Bdl.*

H. Jervis. Laboratoriumsnotizen [1]. — Bei der quantitativen Bestimmung von Chromsäure ist darauf zu achten, dafs Filtrirpapier Chromsäure zu reduciren vermag. — Bei der Reduction von Eisensalzen mit schwefliger Säure ist es schwer festzustellen, wann alle Säure verjagt ist. Verfasser leitet daher die abziehenden Dämpfe durch verdünnte Permanganatlösung, bis die Flüssigkeit sich nicht mehr klärt, sondern der braune Niederschlag bleibt. — Bei der Titration von Eisen mit Chromsäure darf kein Mangansalz zugegen sein, weil Ferricyankalium in Gegenwart von Mangansalzen sich braun färbt. *Op.*

André Job. Volumetrische Analyse in alkalischer Flüssigkeit mit Eisenreductor [2]. — Als neuen energischen, leicht zu gebrauchenden Reductor empfiehlt Verfasser die Lösung eines Ferrosalzes in Natriumpyrophosphat. Letzteres Salz löst die verschiedenen Eisensalze, ohne sich zu färben, und selbst nach der Oxydation bleibt die Flüssigkeit farblos. Fehling'sche Lösung, Gold- und Silbersalze werden von diesem Reagens reducirt, Kobaltilösungen werden sofort entfärbt. Da Natriumpyrophosphat viele Metallsalze löst, so läfst sich dieses Reagens vielseitig verwenden. Man bereitet sich am besten das Reagens erst beim Gebrauch. Zu diesem Zwecke nimmt man eine titrirte ammoniakalische Ferrosulfatlösung und giebt eine bekannte Menge davon in überschüssiges Natriumpyrophosphat. Man fügt dann das Oxydans mit hinzu, das man analysiren will, und titrirt den Rest des Reductors mit Jod zurück. Es ist zweckmäfsig, die obigen Lösungen bei Luftausschlufs, am besten in einem Wasserstoffstrome, zu mischen. Das Natriumpyrophosphat ist ferner ein sehr empfindliches Reagens auf Eisen; es löst Schwefeleisen leicht und die bekannte grüne Färbung ist sehr intensiv. Enthält nun eine Lösung Spuren von Eisen, so giebt man einige Tropfen derselben in Natriumpyrophosphat und leitet einige Blasen H_2S durch die Lösung. Die anfangs farblose Flüssigkeit wird dann grün. Diese Reaction ist

[1] Chem. News 77, 133—134. — [2] Compt. rend. 127, 59—60.

ebenso empfindlich wie die Rhodankaliumreaction und läfst sich auch zu colorimetrischen Bestimmungen verwerthen. *Tr.*

E. Franke. Zur Bestimmung des Schwefels im Eisen[1]. — Verfasser hat die Oxydationsmethode mittelst Bromsalzsäure nach Johnston, Classen u. A., ferner diejenige mittelst H_2O_2 nach Classen und Bauer, sowie die neue Schulte'sche Cadmium-Kupferoxydmethode[2] auf ihren praktischen Werth geprüft und hält die letztgenannte Methode für die geeignetste für den Betrieb. Den Apparat, den Schulte angiebt, hat Verfasser modificirt; er ist von Corn. Heintz u. Co., Aachen, für 10 Mk. zu beziehen. Verfasser hält eine Condensation der Gase und Dämpfe für nöthig und hat dies bei der Construction seines Apparates berücksichtigt. Bei Thomasstahl und den meisten Thomasroheisen ist nach Absorption des H_2S-Gases ein Glühen der anderen Gase überflüssig, da die Bildung von $(CH_3)_2S$, auf welche Campredon und Schulte zuerst aufmerksam machten, nicht oder nur eben merklich eintritt. Obgleich die Bildung von sogenanntem organischem Schwefel nicht abzuläugnen ist, so dürfte doch für die Betriebscontrole die Geringfügigkeit dieser Werthe nicht von Belang sein. *Tr.*

J. T. Blinde Versuche[3]. — Bei der Bestimmung von Elementen, die in einer Substanz nur in Hundertsteln Procenten enthalten sind, z. B. von S in Eisen, sollte man nie unterlassen, einen blinden Versuch mit den Säuren, die nie vollkommen frei von Schwefel sind, anzustellen. Es würde z. B. ein Irrthum bei der Bestimmung des Schwefels in Eisen, der 0,005 bis 0,01 Proc. ausmachte, den Werth von hochklassigem Stangeneisen beträchtlich erhöhen oder vermindern. Nachdem Verfasser noch verschiedene Vorschriften, die von anderen Autoren gegeben sind, um eine Zersetzung des Eisensulfates zu vermeiden, erwähnt hat, kommt er darauf zu sprechen, wie man am zweckmäfsigsten einen solchen blinden Versuch ausführt. Er bestimmt den Schwefel in zwei verschiedenen Mengen, von denen die eine (A) g, die andere $(2A)$ g wiegen möge. Man hat dann

I. $BaSO_4(A) = BaSO_4$ in (A) g (Eisen + blinder Versuch)
II. $BaSO_4(2A) = BaSO_4$ in $(2A)$ g (Eisen + blinder Versuch)
III. $2 \times (I.) = 2\,BaSO_4(A) = BaSO_4$ in $(2A)$ g (Eisen + 2 blinde Versuche).
III. — II. $= BaSO_4$ (Werth für blinden Versuch).

Der Werth, den man so für den blinden Versuch ermittelt, ist meist niedriger als der, den man durch Abdampfen desselben Säurevolumens mit wenig Soda erhält. *Tr.*

---

[1] Stahl und Eisen 18, 326—327. — [2] Daselbst 1896, S. 865; JB. f. 1896, S. 2151. — [3] Chem. News 78, 294.

R. W. Mahon. Analytische Notizen über die Phosphorbestimmung in Stahl[1]. — Bei dieser sehr umfangreichen Untersuchung wurden nur Stahlproben mit niederem Kohlenstoffgehalt benutzt (unter 0,10). Es wird zunächst die Probeentnahme besprochen und gezeigt, dafs ein Volumen von flüssigem Stahl eine einheitliche Zusammensetzung besitzt und der Phosphorgehalt in allen Theilen derselbe ist. Es werden dann Versuche angeführt als Beleg für die Genauigkeit der Molybdän-Magnesiamethode. In dem ersten Theile der Abhandlung wird besprochen, wie man aus Stahl eine Lösung von Ammoniumphosphat erhält, die allen Phosphor und nur eine geringe Spur von Eisen enthält. Es wird alsdann der Einflufs der verschiedensten Oxydationsmittel auf eine Lösung des Stahls in verdünnter Salpetersäure besprochen und deren Wirkung durch Belege veranschaulicht. Es folgt dann die Beschreibung der Ammoniumphosphormolybdatfällung, die in zweierlei Weise erfolgte, und es wird dann auf die Differenz zwischen den in beiden Fällen erzielten Fällungen hingewiesen. Hieran schliefsen sich Versuche, bei denen das Ammoniumphosphormolybdat mit Wasser bezw. Wasser und Salpetersäure gewaschen wurde. Beim Wiederauflösen des Phosphormolybdänniederschlages in Ammoniak geht das in der Fällung enthaltene Eisen in colloidaler Form in Lösung. Eine absolute Trennung von kleinen Mengen Phosphor und viel Eisen durch eine Fällung als Ammoniummolybdänphosphat und Nachwaschen mit verdünnter Salpetersäure ist unmöglich. Bei 5 g Stahl fand Verfasser als Menge des durch den Niederschlag mit niedergerissenen Eisens 0,0015 bis 0,0017 g Eisenoxyd. Im zweiten Theile der Arbeit wird die Fällung des Phosphors als Magnesiumammoniumphosphat behandelt und der Einflufs von wechselnden Mengen von Magnesiumchlorid, Chlorammon und Ammoniak in einer tabellarischen Uebersicht zusammengestellt. Alsdann wird besprochen, wie man das richtige Gewicht von Magnesiumpyrophosphat erhält und welchen Einflufs das Waschen des Ammoniummagnesiumniederschlages mit Ammoniakwasser bezw. ammoniakalischer Ammoniumnitratlösung ausübt. Schliefslich hat Verfasser noch in einer Versuchsreihe die Resultate zusammengestellt, die er erhielt, indem er den Phosphorgehalt in einer Natriumphosphatlösung ermittelte und hierbei auf all die Einzelheiten der Fällung, des Waschens u. s. w. Rücksicht nahm. Bezüglich der näheren Angaben in dieser umfangreichen Abhandlung mufs auf die Originalarbeit verwiesen werden. *Tr.*

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 20, 429—453.

Otto Herting. Schnelle Phosphorbestimmung [1]. — Verfasser führt eine Methode an, welche darauf begründet ist, dafs die im Sonnenschein'schen Niederschlage enthaltene Molybdänsäure mit einer titrirten Kaliumpermanganatlösung gemessen wird. Die Methode soll bei Roheisen in 65 Minuten, bei Stahl und Puddeleisen in 45 Minuten auszuführen sein und genaue Resultate liefern. Bei Roheisen löst man 1 g Substanz in 50 ccm Salpetersäure (1,135), fügt dann 20 ccm $KMnO_4$ (8:1000) hinzu, kocht zwei Minuten und bringt dann durch tropfenweisen Zusatz einer gesättigten Kalium- oder Ammoniumoxalatlösung den MnO_2-Niederschlag wieder in Lösung. Hierauf kocht man wieder zwei Minuten, giebt 5 ccm Salpetersäure (1,42) hinzu, filtrirt nach dem Umrühren ab, wäscht den Rückstand zweimal mit heifsem Wasser nach und giebt das auf 65 bis 50° abgekühlte Filtrat zu 80 bis 100 ccm einer Ammoniummolybdänlösung von 50°. Nach 10 bis 15 Minuten langem Stehen filtrirt man den Niederschlag, wäscht ihn mit einer schwefelsauren Ammoniumsulfatlösung aus, bis das Eisen entfernt ist, löst ihn in Ammoniak und filtrirt in einen 10 g Zink enthaltenden Erlenmeyerkolben, den man nach dem Uebersättigen mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 2) mit einem Trichter bedeckt und acht Minuten auf eine heifse Platte stellt. Hierauf wird mittelst eines schnell filtrirenden Filters filtrirt und dann mit Permanganat titrirt. Bei Stahl und Puddeleisen nimmt man 5 g Substanz und 90 ccm Salpetersäure (1,135). Die Menge des Kaliumpermanganats, die nöthig ist, um die phosphorige Säure in Phosphorsäure überzuführen, ist dieselbe wie oben, doch erhöht man den weiteren Zusatz von Salpetersäure auf 10 ccm. *Tr.*

M. Rozycki. Bestimmung des Kohlenstoffs in den Eisenhüttenproducten durch Verbrennung [2]. — Die gut zerkleinerte Substanz wird, mit einem grofsen Ueberschufs von ganz reiner Thonerde (natürlich darf sie keine Spur von Alkalicarbonaten enthalten) vermischt, in ein Porcellan- oder Platinschiffchen eingewogen. Dieses befindet sich in einer beiderseits offenen Porcellanverbindungsröhre, welche in einer Länge von 25 bis 30 ccm (natürlich direct unter dem Schiffchen) zur Rothgluth erhitzt wird. Während dessen wird ein von Kohlensäure selbstverständlich völlig befreiter Luftstrom durchgesaugt, die Gase durch ein mit Kupferoxyd gefülltes, mittelst Bunsenbrenner erhitztes Glasverbrennungsrohr geleitet und die Kohlensäure in vorgelegter Barytlauge, welche 160 g krystallisirtes Baryumhydroxyd und 100 g

[1] Stahl und Eisen 17, 1005—1007. — [2] Monit. scientif. [4] 12, II, 636.

Kaliumhydroxyd in 3 Litern enthält, aufgefangen und nach der Methode Wiborgh volumetrisch bestimmt. Der Hauptvorzug der Methode ist die Schnelligkeit, denn in 35 Minuten bis höchstens zwei Stunden wie beim Ferrochrom ist die Operation beendet. *Fl.*

George Auchy. Die Methode der nassen Verbrennung zur Bestimmung des Kohlenstoffes im Stahl [1]). — In den gewöhnlich benutzten Kaliapparaten, die bei der trockenen Verbrennung vollkommen ausreichen, bleiben bei der nassen Verbrennung wechselnde Mengen Kohlendioxyd unabsorbirt. Verfasser glaubt, dafs die plötzliche Entwickelung die Schuld daran trägt. Dem Uebel ist durch Verwendung einer Kalilauge vom spec. Gew. 1,40 statt 1,27 abzuhelfen. Dann ist ein zweites hintergeschaltetes Gefäfs nicht nothwendig. Die Gewichtszunahme dieses zweiten ist dann vernachlässigungsfähig gering und ebensowohl durch Wasserverlust des ersten möglich, als durch nicht absorbirte Kohlensäure. Ueberhaupt sind die Mengen Wasser, welche theils mitgerissen, theils in den Trockengefäfsen nicht absorbirt werden, vielfach schuld an den nicht übereinstimmenden Resultaten. Methoden, diesen Verlust zu decken, die bereits vorgeschlagen sind, wie befeuchtete Watte, welche zwischengeschaltet wird, kritisirt Verfasser und hält vorangehende blinde Versuche mit getrockneter Luft für das immer noch Richtigste. *Fl.*

Ernst Murmann. Bemerkungen zur Analyse von Schmiedeeisen [2]). — Bei Gelegenheit von Analysen sehr reiner Eisensorten machte Verfasser folgende Erfahrungen. A. Die Bestimmung des Kohlenstoffes nach Corleis besitzt kleine Fehlerquellen. Es wird daher Folgendes empfohlen. Die blank gefeilte Eisenprobe solle man mittelst Säge in 1 mm dicke Blättchen trennen, diese in Streifchen zersägen und mit einer Zange in Stückchen von 1 mm Seitenlänge zerzwicken. Die allerfeinsten Stücke solle man, um eine zu heftige Einwirkung der Chromsäuremischung zu verhüten, vorher absieben. Nach dem Auskochen mit Lauge, mit Alkohol, Waschen mit Alkohol und Wasser, Trocknen auf gewaschenem Filter und gelindem Erhitzen auf dem Uhrglase füllt man sie in das Eimerchen. Letzteres soll einen schweren Bügel haben und das Einleitungsrohr des Corleis'schen Apparates mufs, um Verstopfungen zu vermeiden, eine Weite von 4 bis 7 mm haben. Das Kupferoxyd für das Rohr mufs aus metallischem Kupfer bereitet sein, da das käufliche immer viel Ver-

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 20, 243—253. — [2]) Oesterr. Chemikerzeit. 1, 383—384; Ref. Chem. Centr. 69, II, 1282.

unreinigungen enthält. Um etwa vorhandenes Chlor zu binden, kann man dem Cu etwas gefälltes Ag beimengen. B. Die Bestimmung des Cu-Gehaltes durch Fällen der von der Schwefelbestimmung herrührenden Lösung liefert keine exacten Werthe, da der Rückstand immer merkliche Mengen von Cu (auch Ni u. s. w.) enthält. C. Die Bestimmung des Mangangehaltes hat bei genauen Analysen den Uebelstand, dafs MnS sich schwer filtriren läfst und im Filtrat dann immer noch Mangan enthalten ist. Dieser Uebelstand läfst sich beseitigen, wenn man vor der Fällung etwas $HgCl_2$ zufügt. *Tr.*

E. Harbeck und G. Lunge. Notiz über einige Methoden zur Bestimmung des Kohlenstoffes im Eisen[1]. — Verfasser haben einige der wichtigsten Methoden zur Bestimmung des Kohlenstoffes im Eisen einem näheren Studium unterworfen, um die Brauchbarkeit derselben festzustellen. Berücksichtigt sind hierbei die grundlegenden Controlmethoden (Wöhler, Corleis), sowie die für praktische Zwecke geeignetsten (Lunge und Marchlewski, Kupfer-Ammoniumchloridmethode). Die von Wöhler stammende Chlormethode beruht darauf, dafs man das Eisen mit Chlor in dunkler Rothgluth als Eisenchlorid verflüchtigt und die rückständige Kohle im Sauerstoffstrome alsdann zu CO_2 verbrennt. Die zweite Methode von Corleis gründet sich darauf, dafs man die Kohle des Eisens mit Chromschwefelsäure zu CO_2 verbrennt, und wird als Chromschwefelsäuremethode bezeichnet. Die dritte Methode von Lunge und L. Marchlewski bezweckt eine volumetrische Messung der Kohlensäure. Man oxydirt vorher die Kohle mit Chromschwefelsäure und fügt dann Wasserstoffsuperoxyd hinzu, durch welches CO_2 sicher ausgetrieben wird und zur Messung gelangen kann. Die Kupferammoniumchloridmethode ist umständlich, nicht blos wegen der Aufschliefsungsart, sondern auch vor Allem wegen der Verbrennung des restirenden Kohlenstoffes. Eine vergleichende Untersuchung dieser vier genannten Methoden zeigte, dafs die Chlormethode und diejenige von Corleis gut übereinstimmende Resultate lieferten. Die Methode von Lunge und Marchlewski giebt im Vergleich mit derjenigen von Corleis etwas zu niedrige Resultate, bessere bei Stahl, wenn man Kupfersulfat durch Kupfer-Ammonchlorid ersetzt. Bei Roheisen ist auch die Auflösung mit Kupfer-Ammonchlorid ohne Werth. Die Kupfer-Ammonchloridmethode ist umständlicher und nur wenig genauer als die von Lunge. Für ganz genaue Control-

[1] Zeitschr. anorg. Chem. 16, 67—75.

analysen ist das Verfahren von Corleis zu empfehlen, für den Betrieb empfiehlt sich jedoch das von Lunge und Marchlewski. Im letzteren Falle muſs man mit einem constanten Verlust von 0,03 Proc. C rechnen. *Tr.*

Alexander Girard. Bestimmung des Gesammtkohlenstoffes in Guſseisen und Stahl [1]). — In dieser Arbeit werden zunächst verschiedene Methoden kritisirt, und dann folgt die Beschreibung des Verfahrens von Corleis, das in Bezug auf die Concentration der Reagentien vom Verfasser etwas modificirt ist. Bei dieser Methode wird das Eisen mit Chromschwefelsäure unter Zusatz von Kupfersulfat und Phosphorsäure behandelt und die gewaschene CO_2 in einem Kaliapparat absorbirt. Nach Wiborgh werden nun die bei der Oxydation gebildeten Gase gesammelt, und die CO_2 wird dann mit KOH absorbirt. Der hierzu von Wiborgh ursprünglich angegebene Apparat ist nun vom Verfasser verbessert worden und gestattet jetzt ein auſserordentlich schnelles und genaues Arbeiten. *Tr.*

Alexandre Girard. Bestimmung des Gesammtkohlenstoffes im Guſseisen und Stahl [2]). — Verfasser erwähnt die Kupferchlorid-Chlorkaliummethode in der Ausführung von Campredon, bei der man mittelst des genannten Doppelsalzes den Kohlenstoff erst isolirt und dann über Asbest mit Chromsäuregemisch verbrennt. Dieselbe sei besonders bei Ferrochrom und Ferrosilicium brauchbar. Campredon hat nun vorgeschlagen, verunreinigende organische Substanzen in den Reagentien durch einen blinden Versuch zu bestimmen, doch dürfte nach Ansicht des Verfassers ein halbstündiges Kochen der Reagentien zur Zerstörung aller organischen Substanz in den Reagentien genügen. Bei der gasvolumetrischen Bestimmung nach Wiborgh empfiehlt jedoch Verfasser die von Campredon vorgeschlagene Vorsichtsmaſsregel. *Tr.*

H. Wdowiszewski. Zur Bestimmung des Kohlenstoffes im Roheisen und Stahl [3]). — Da das Lösen des Roheisens und Stahles in Kupferchlorid-Chlorammon zwecks Ausscheidung des Kohlenstoffes viel Zeit in Anspruch nimmt und diese Lösungsweise auch aus anderen Gründen nicht bequem ist, so schlägt Verfasser ein Verfahren vor, das in 5 bis 8 Minuten sich ausführen läſst. Man bringt zu diesem Zwecke die Substanz in einen Erlenmeyerkolben von 250 bis 300 ccm Inhalt mit genau auf-

[1]) Rev. Chim. anal. appl. 5, 483—490; Ref. Chem. Centr. 69, I, 633—634. — [2]) Rev. Chim. anal. appl. 6, 13—14; Ref. Chem. Centr. 69, I, 634. — [3]) Zeitschr. anal. Chem. 37, 742.

geschliffenem Stöpsel, übergiefst mit der entsprechenden Menge Kupferchlorid-Chlorammonlösung (50 ccm auf 1 g Metall), verschliefst den Stöpsel mit einer Feder und schüttelt 5 bis 8 Minuten mittelst eines Schüttelapparates. Dieses Verfahren bringt das ausgeschiedene Kupfer vollständig in Lösung und ermöglicht es, einen reinen, leicht filtrir- und auswaschbaren Kohlenstoff zu gewinnen. *Tr.*

J. Matuschek. Ueber ein Filtrirverfahren bei der quantitativen Bestimmung des Kohlenstoffes im Roheisen [1]). — Ein 15 cm langes und 5 bis 7 mm weites, unten verjüngtes Rohr, das mit ausgeglühtem Asbest beschickt ist, setzt man auf eine Saugflasche. Das obere Ende der Filterröhre ist mittelst eines Gummistopfens verschlossen, durch welchen ein Trichter eingesetzt ist. Nach Abscheidung des Kohlenstoffes aus dem Eisen durch Kupferoxydammonchlorid filtrirt man den Rückstand in der Weise, dafs man die ganze Flüssigkeit auf den Trichter giebt und durch einen zweiten, in den ersten eingesetzten Trichter das Abfliefsen der Flüssigkeit so regulirt, dafs nur so viel in die Filterröhre tropft, als durch das Asbestfilter gehen kann. Nach dem Auswaschen und Trocknen schneidet man dann den Theil der Röhre, der den Asbest enthält, ab, bringt diesen Theil in ein Platinschiffchen und verbrennt den Kohlenstoff in Sauerstoffstrome. *Tr.*

George Auchy. Notiz über Drown's Methode zur Bestimmung von Silicium im Stahl [2]). — Wenn man znr Siliciumbestimmung eine Stahlprobe in Salpetersäure und Schwefelsäure löst und eindampft (nach Drown), so erhält man meist zu niedrige Werthe, weil durch ausfallende, unlösliche Eisensalze Kieselsäure eingeschlossen wird. Diese Verluste fallen fort, wenn man etwa 5 g Stahl mit 50 ccm eines Gemisches von 500 ccm Salpetersäure (2:3), 300 ccm concentrirte Schwefelsäure und 200 ccm Wasser löst, nachher 15 ccm starke Salzsäure zusetzt und unter dem Uhrglas schnell einkocht, bis die Kieselsäure unlöslich geworden ist. *Kpl.*

H. Baucke. Beitrag zur Prüfung der Eisenmennige [3]). — Da die bisher üblichen Untersuchungsvorschriften zur Beurtheilung der Eisenmennige hinsichtlich ihrer Brauchbarkeit als Eisenanstrich ungenügend sind und im Allgemeinen die Höhe des Preises von genanntem Producte nach der Farbennuance sich richtet, so hat Verfasser neue Prüfungsverfahren aufzufinden ge-

[1]) Chemikerzeit. 22, 523. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 20, 547—549. — [3]) Zeitschr. anal. Chem. 37, 668—679.

sucht, die vielleicht die Feststellung rationeller Arbeitsmethoden bei der Prüfung des Materials ermöglichen. Auf Grund eingehender Untersuchungen gelangt er nun zu folgenden Schlüssen. Eine gute Eisenmennige solle mindestens 80 Proc. Fe_2O_3 enthalten und ein specifisches Gewicht von 4,2 haben, da die Säure- und Wetterbeständigkeit mit dem specifischen Gewichte zunimmt. Kochproben mit verdünnten Säuren dürften vielleicht eine Beurtheilung über letztgenannten Punkt zulassen. Die feinere Vertheilung der Materialpartikelchen ist ohne Einflufs auf die Säurebeständigkeit, da diese nur von dem Grade der Hitze bei der Fabrikation abhängig ist. *Tr.*

W. Spring. Notiz über ein tetrahydratisches Eisenoxyd [1]). — Eine solche Verbindung von der Zusammensetzung $Fe_2O_3 . 4H_2O$ erhielt Verfasser, als er eine verdünnte Lösung von Eisenchlorid bezw. Eisenoxydsulfat mit Ammoniak in der Kälte fällte und den Niederschlag bei gewöhnlicher Temperatur trocknen liefs. Man erhält nach dem Waschen der voluminösen Fällung einen glasartigen Körper, schwarz in der Masse, am Rande aber roth durchscheinend. Im Exsiccator über Schwefelsäure verliert das Hydrat Wasser. Seine Dichte bei 15° ist 2,436. Diese Beobachtung steht im Widerspruch mit der Angabe von Hampe, wonach man bei gewöhnlicher Temperatur kein Ferrihydrat von bestimmter Zusammensetzung erhalten könne. *Tr.*

I. Bolschakoff. Ueber ein Hydrat des Eisentribromids [2]). — Die durch Einwirkung von überschüssigem Brom auf das Eisen unter Wasser dargestellte Lösung wurde eingedampft, zu der fast schwarzen Flüssigkeit Brom bis zum Verschwinden der Ferroreaction zugegeben und dieselbe im Exsiccator unter 0° abgekühlt. Aus dieser Lösung schieden sich kugelförmige, aus dünnen, dunkelgrünen, radial angeordneten Nadeln bestehende Krystallaggregate aus. Der Wassergehalt ist im Mittel = 5,73 Thln. gefunden worden. Da jedoch das Salz sich leicht zersetzt, nimmt Verfasser nach der Analogie mit dem entsprechenden Eisenchlorid das Hydrat $FeBr_3 . 6H_2O$ an. *Tit.*

A. Lacroix. Zersetzungsproducte des Pyrits und Markasits im Pariser Becken auf Naxos und von Susaki bei Korinth [3]). — Es wird die Umwandlung der beiden, in verschiedenen, wesentlich aus Schreibkreide, sandigen Thonen, Thonen, Mergeln und Braun-

---

[1]) Belg. Acad. Bull. [3] 35, 546—547; Rec. trav. chim. Pays-Bas 17, 222—223. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. 30, 389—391. — [3]) Bull. Soc. franç. Minéral. 20, 288—308; Ref. Chem. Centr. 69, I, 1116.

kohlen bestehenden Etagen der Kreideformation und des Tertiärs des Pariser Beckens vorkommenden Modificationen des Eisendisulfurets, welches nierenförmige Aggregate oder Kügelchen bildet, in folgender Weise tabellarisch zur Anschauung gebracht.

Primäre Umwandlungsproducte durch Oxydation des Kieses		Eisenvitriol Schwefelsäure
Secundäre Umwandlungsproducte	durch Einw. von H_2SO_4 auf	Kalkstein = Gyps Thon = Aluminit (Websterit) ($Al_2O_3 . SO_3 . 9 H_2O$).
	durch Einw. von H_2SO_4 u. Eisenvitriol auf	Kalkstein = Gyps, Eisenspath Thon = Haarsalz [$FeSO_4 . Al_2(SO_4)_3 . 18 H_2O$].
	durch Oxydation des Eisenvitriols	= Copiapit ($2 Fe_2O_3 . 5 SO_3 . 18 H_2O$).
	durch Einwirkung des Copiapits auf Kalkstein	= Gyps, Apatelit ($4 Fe_2O_3 . 6 SO_3 . 3 H_2O$).

Im Original finden sich für alle diese sämmtlich auf Naxos und am östlichen Eingange des Canals von Korinth wiederkehrenden Neubildungsmineralien die krystallographisch-optischen Untersuchungen angeführt. *Tr.*

A. u. P. Buisine. Fabrikation von Eisensalzen mittelst Pyrits [1]). — Aus Ausgangsmaterial dient der von der Schwefelsäurefabrikation herrührende geröstete Pyrit, auf den man diejenigen Säuren reagiren läfst, deren Salze man bereiten will. Ferrisulfat. 45 bis 50 Thle. gerösteter Pyrit und 100 Thle. Schwefelsäure (60° B.) werden im Schmelzgefäfse auf 250 bis 300° erhitzt. Je nach der Menge der Säuren kann man auf diese Weise neutrales oder saures Salz bereiten. Der Gehalt an Ferrisulfat schwankt zwischen 75 und 95 Proc., das Salz ist wasserfrei und von grauer Farbe. Mit 15 bis 20 Proc. Wasser gemischt, läfst es sich in die Form von Briquettes bringen. Ferrichlorid wird in analoger Weise mittelst Salzsäuregas in neutralem, festem und fast reinem Zustande erhalten. Das Gas darf nicht vollständig trocken und die Temperatur bei diesem Processe nicht zu hoch sein. Am zweckmäfsigsten ist die Salzsäure aus den Sodaöfen, die man bei gewöhnlicher Temperatur einleitet, da die Reactionswärme schon für den Procefs ausreichend ist. Auch Ferrosulfat kann man mittelst heifser concentrirter Schwefelsäure aus nicht völlig abgeröstetem Pyrit (FeS_2, Fe_2O_3, FeS, Fe_2S_3, Fe_3S_4), wenn derselbe mindestens 10 Proc. Schwefel besitzt, darstellen. Hierbei bilden sich zunächst Ferrosulfat, Ferrisulfat, Schwefelwasserstoff und Schwefel. Schwefelwasserstoff reducirt das Ferrisulfat, und als

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1898, S. 261—262.

Endproduct erhält man Ferrosulfat und freien Schwefel, da etwa überschüssiger H_2S durch die heiſse Säure im Sinne der Gleichung $3H_2S + H_2SO_4 = 4H_2O + 4S$ zersetzt wird. Zur Ausführung dieses Processes der Bildung von Ferrosulfat erhitzt man 100 Thle. unvollständig abgerösteten Pyrit mit 125 Thln. Säure (60° B.) erst auf 100°, dann auf 150 bis 180°. War der Pyrit kupferhaltig, so enthält das rohe Ferrosulfat auſser Schwefel noch Kupfersulfat. Eine solche Mischung ist bei Krankheiten des Weinstocks zu verwerthen. *Tr.*

L. Geschwind. Untersuchung der Beize von Rouil [1]. — Die hauptsächlich in Lyon zur Seidenfärberei verbrauchte Beize ist eine Lösung von mehr oder weniger basischem Ferrisulfat, das der Formel $Fe_4(SO_4)_5$ entsprechen soll. Bei Aufsicht soll die Lösung dunkel rothbraun, bei Durchsicht röthlich erscheinen. Früher wurden zwei verschiedene Beizen, für Schwarz und für Blau, bereitet, die erstere enthielt überschüssiges $FeSO_4$, jetzt fabricirt man nur oxydulfreie Beizen. Zur Oxydation von $FeSO_4$ benutzt man jetzt $NaNO_3$ und H_2SO_4 an Stelle der früher angewandten HNO_3, wodurch sich die Herstellungskosten verringern. Eine gute Beize darf nur sehr wenig $FeSO_4$ und keine freie HNO_3 enthalten. Bei der Handelsanalyse bestimmt man SO_3, $FeSO_4$, Gesammt-Fe und $NaHSO_4$. Die Schwefelsäure wird in salzsaurer Lösung mit $BaCl_2$ gefällt, das $FeSO_4$ durch $KMnO_4$ ermittelt, bei der Bestimmung des Gesammt-Fe verjagt man zunächst die letzten Reste von HNO_3 und H_2SO_4, reducirt die Sulfatlösung mit Zn und titrirt mit $KMnO_4$. Organische Stoffe müssen wie bei der Kjeldahl'schen N-Bestimmung mit H_2SO_4 vorher zerstört werden. Um $NaHSO_4$ annähernd zu ermitteln, giebt man zu 10 ccm Beize ein gemessenes Volumen von überschüssiger $NaOH$, schüttelt um, füllt auf 500 ccm auf und titrirt 100 ccm des Filtrates mit Schwefelsäure zurück. Aus der Gesammtmenge SO_3 und aus der beim Titriren verbrauchten SO_3 läſst sich dann $NaHSO_3$ berechnen. Von neun Rouilproben hat Verfasser in dieser Weise die Zusammensetzung ermittelt. *Tr.*

Nickel. Kobalt.

Clemens Winkler. Die Atomgewichte von Nickel und Kobalt [2]. — Verfasser vergleicht seine für genannte Elemente gefundenen Atomgewichtszahlen mit denjenigen, die Th. W. Richards

[1]) Rev. Chim. anal. appl. 6, 1—4; Ref. Chem. Centr. 69, I, 535—536. —
[2]) Zeitschr. anorg. Chem. 17, 236—240.

und A. S. Cushman[1]), sowie Th. W. Richards und G. P. Baxter[2]) gefunden haben. Während die genannten Forscher das Atomgewicht des Nickels zu 58,25 (H = 1,00) und dasjenige des Kobalts zu 58,55 (H = 1,00) bestimmten, erhielt Verfasser unter Zugrundelegung des Atomgewichtes 125,90 für Jod für dasjenige des Nickels den Werth 58,4231 und für das Kobalt 59,0722, also Zahlen, die beträchtlich höher liegen als diejenigen der genannten Autoren. Wenn auch Winkler keine directe Kritik über die erwähnten Arbeiten übt, so meint er doch, dafs die Sublimationsmethode der Bromide in einer Stickstoffwasserstoffatmosphäre nicht ganz einwandsfrei sei. Auch sei bei der Analyse das Abfiltriren des Bromsilbers im Gooch'schen Tiegel nicht ganz einwandsfrei. Winkler ist daher der Ansicht, dafs der von ihm eingeschlagene Weg, der in einer Umsetzung der elektrolytisch abgeschiedenen Metalle mittelst Jod und Zurücktitriren des unverbrauchten Jods mittelst Thiosulfat besteht, mehr Anspruch auf Genauigkeit machen könne. Trotz der grofsen Differenzen, die zwischen den in beiden Fällen gefundenen Atomgewichten bestehen, überrascht doch die Thatsache, dafs Kobalt in beiden Fällen ein höheres Atomgewicht als das Nickel besitzt. *Tr.*

Theodore William Richards und Allerton Seward Cushman. Eine Neubestimmung des Atomgewichtes von Nickel. I. Analyse des Nickelbromids[3]). — Vgl. JB. f. 1897, S. 853. *Bdl.*

Roberts-Austen. Die Extraction von Nickel aus seinen Erzen nach dem Mondprocefs[4]). — Der Procefs besteht bekanntlich darin, dafs man Nickel in flüchtiges Nickelkohlenoxyd überführt und dieses dann bei 180° zerlegt. Verfasser bespricht nun die Versuche, die von Mond in Gemeinschaft mit Quincke ausgeführt worden sind, um zu diesem Resultat zu gelangen. Da andere Metalle, die in diesem Sinne untersucht wurden, ausgenommen das Eisen, sich nicht direct mit CO vereinigen lassen, so hat Mond darauf ein Verfahren gegründet, um Nickel in Folge seiner flüchtigen Nickelkohlenoxydverbindung von anderen Metallen zu trennen. Da die meisten Nickelerze, die metallurgisches Interesse besitzen, das Nickel in Verbindung mit Arsen und Schwefel enthalten, calcinirt man solche Erze erst, um Nickel in Nickeloxyd zu verwandeln und Schwefel und Arsen zu beseitigen. Mond hat diese Versuche auch in die Technik übertragen. Man röstet

[1]) Am. Acad. Proc. 33, 97; Zeitschr. anorg. Chem. 16, 167; JB. f. 1897, S. 853. — [2]) Dieser JB., S. 688. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. 16, 167—183. — [4]) Chem. News 78, 260.

auch hier zunächst die Erze, zieht dann Kupfer theilweise mit Schwefelsäure aus und reducirt nun den an Nickel angereicherten Rückstand. Man trägt dafür Sorge, dafs nur Nickel und Kupfer reducirt werden und nicht auch das im Rückstand vorkommende Eisen. Als Reductionsmittel dient der im Wassergas enthaltene Wasserstoff, die Reduction selbst wird in einem Thurme vorgenommen und darf die Temperatur 300° C. nicht überschreiten, wenn viel Eisen zugegen ist. Schliefslich wird in einem anderen Thurme bei 100° die Verflüchtigung des Nickels als Nickelkohlenoxyd bewerkstelligt. Aus diesem Verflüchtiger kommt das Erz dann wieder zurück in den Reductor, von da wieder in den Verflüchtiger, und man fährt mit dem Processe so lange fort, bis 60 Proc. des Nickels in Nickelkohlenoxyd verwandelt sind. Der Rückstand macht dann nochmals von vorn den ganzen Procefs durch. Das Nickelkohlenoxyd selbst wird in einem Thurme bei 180° zersetzt, das Nickel bleibt in metallischer Form zurück, während Kohlenoxyd wieder nach dem Verflüchtiger geleitet wird. Das so gewonnene Handelsnickel enthält 99,8 Proc. Ni. Der Procefs wurde in Smethwick nahe Birmingham im Grofsen betrieben. *Tr.*

Ludwig Mond. Verbesserung an Apparaten zur Behandlung von Nickelerzen und anderen nickelhaltigen Materialien mittelst Kohlenoxyd. [D. R.-P. Nr. 95417 [1]).] — Der Apparat dient zur Reduction von in Erzen und dergleichen enthaltenem Nickeloxyd zu Metall mittelst Generator- oder Wassergas, um das reducirte Nickel in bekannter Weise zu verflüchtigen. Die Reduction des Nickeloxydes mufs nun, falls einer späteren Verflüchtigung durch Kohlenoxydgas nicht erhebliche Schwierigkeiten in den Weg gestellt werden sollen, bei einer Temperatur von 300 bis 350° C. durchgeführt werden. — Dieser Bedingung wird durch einen aus einer Anzahl übereinanderliegender Kammern bestehenden Apparat Genüge geleistet, bei dem jede Kammer, in der die Reduction des Erzes erfolgt, durch Heiz- bezw. Kühlvorrichtungen genau auf die vorgeschriebene Temperatur erhalten werden kann. *Op.*

Ludwig Mond. Verfahren und Vorrichtung zur Abscheidung von Nickel aus Nickelcarbonyl. [D. R.-P. Nr. 98643 [2]).] — Die nickelcarbonylhaltigen Gase werden durch ein Rohr in einen durch Heizkammern auf die Zersetzungstemperatur des Carbonyls (200°) erhitzten Raum geleitet, der mit Nickelstücken oder -kugeln theilweise gefüllt ist. Auf diesen schlägt sich das aus dem Carbonyl

[1]) Patentbl. 19, 149. — [2]) Daselbst, S. 766.

abgeschiedene Nickel nieder. Um ein Zusammenbacken der Körner zu verhindern, wird der Inhalt dieses Gefäfses durch die von einem Siebe umgebene Schnecke in beständiger Bewegung gehalten. Durch diese werden die kleinen Nickelkörner durch die Sieblöcher in einen Elevator befördert, der sie in das Gefäfs zurücktransportirt. Die gröfseren Nickelkörner, die nicht durch die Sieblöcher fallen können, gelangen von dem Siebe in einen Raum, aus dem sie von Zeit zu Zeit in untergestellte Wagen abgelassen werden. *Op.*

Horry. Nickelerze[1]). — Die Verarbeitung derselben in Sault Ste. Marie, durch Rösten in Regenerativöfen ergab, dafs sie nicht vollständig von ihrem hohen Schwefelgehalt (42 Proc.) befreit werden konnten. Man hat sie deshalb, da sie stets noch 7 Proc. S enthielten, mit Kalk und Kohle gemischt, im elektrischen Ofen mittelst Wechselstromes geschmolzen. Zwei verschiedene Oefen wurden hierzu verwendet. In einem ist der Boden des Schmelzraumes von der einen Elektrode gebildet, die andere bestand aus einer in einer Stopfbüchse vertical verstellbaren Kohlenplatte. Im zweiten Ofen waren die Elektroden seitlich neben einander angebracht mit einer verbindenden Brücke. Das geschmolzene Metall läuft hierbei seitlich ab. Die Resultate des zweiten Ofens waren bedeutend besser als die des ersten. Das gewonnene, 7 Proc. Ni enthaltende Eisen war ungewöhnlich fest und hart. *Tr.*

Thomas Storer. Gewinnung von Nickel bezw. Nickelsalzen aus ihren natürlich vorkommenden Silicaten unter gleichzeitiger Erzeugung von Eisenoxydfarben. [D. R.-P. Nr. 100142[2]).] — Die Silicate oder hydratisirten Silicate des Nickels (Nickelerze aus Neu-Caledonien) werden in geschlossenen Behältern unter Druck mit einer Eisenchloridlösung bei einer Temperatur von mindestens 180° behandelt. Hierbei setzt sich das Eisenchlorid mit dem Nickelerz zu Eisenoxyd, welches als Farbe Verwendung finden kann, und Nickelchlorid um. *Op.*

Hubert Grofse-Bohle. Fällung von Kobalt und Nickel durch Zink. [D. R.-P. Nr. 97114[3]).] — Die Kobalt und Nickel am zweckmäfsigsten in Form von Chloriden oder Sulfaten enthaltenden Lösungen werden in der Siedehitze mit metallischem Zink behandelt, wodurch Kobalt und Nickel rasch und vollständig ausgefällt werden, während bei der bisherigen, bei gewöhnlicher Temperatur stattfindenden Behandlung mit Zink nur eine lang-

---

[1]) Elektrochem. Zeitschr. 5, 123; Eng. and Min. J. 66, 37. — [2]) Patentbl. 19, 913. — [3]) Daselbst, S. 383.

same und unvollkommene Abscheidung erreicht werden kann. Um die Oberfläche des Zinks von sich darauf niederschlagendem Kobalt und Nickel möglichst frei und dadurch wirksam zu erhalten, werden die Zinktheilchen mittelst geeigneter Vorrichtungen inner- und aufserhalb der Lösung an einander gerieben. *Op.*

Thomas Richard Canning. Anode. [D. R.-P. Nr. 96432 [1]).] — Aus einem Stück bestehende Nickelanoden zeigen den Nachtheil, dafs sie nicht völlig im Bade aufgebraucht werden können, ein Schmelzen und Giefsen ihrer Reste aber sehr schwierig ist. Dieser Uebelstand wird nach vorliegendem Patente dadurch vermieden, dafs die Anode aus einer gröfseren Anzahl von Nickelstücken zusammengesetzt wird, die in einem aufklappbaren Rahmen, dessen Vorderseite ein Gitterwerk bildet, sich befinden. Durch Kohlenstäbe, die mit den Aufhängern in leitender Verbindung stehen, erfolgt die Stromzufuhr. *Op.*

E. Ludwig. Erfahrungen über das Verhalten der Nickelgeschirre im Haushalte [2]). — Verfasser, der sich schon früher über die Zulassung der Nickelkochgeschirre zum allgemeinen Gebrauche im Haushalte ausgesprochen hat, berichtet über weitere Versuche, die er im Laufe von $2^1/_2$ Jahren angestellt hat. Das Berndorfer Nickelgeschirr enthält 98 Proc. Ni und 2 Proc. andere Metalle (Cu, Mn, Fe, Al und Co). Die Speisen wurden in derselben Weise in solchen Geschirren bereitet, wie man es sonst mit anderen Kochgeschirren zu thun pflegt. Nur bei Speisen mit starkem Säuregehalt wurden dieselben sofort nach der Zubereitung aus den Gefäfsen entleert. Es wurden wiederholt in der oben genannten Zeit die Speisen auf ihren Nickelgehalt untersucht. Zu diesem Zwecke wurden dieselben eingedampft, eingeäschert, das Nickel wurde dann von Phosphaten und Eisen getrennt, als NiO gefällt und schliefslich als metallisches Nickel gewogen. Aus einer grofsen Anzahl von Versuchen ergab sich nun, dafs höchstens minimale Mengen Ni in die Speisen übergehen, die nicht sauer sind, und es ist fraglich, ob dieses Nickel in einer resorbirbaren Form in dieselben eingeht. Harnasche, von Personen, die in Nickelgefäfsen bereitete saure Speisen genossen hatten, gab nie eine zweifellose Reaction. Gesundheitsstörungen waren nicht wahrzunehmen. *Tr.*

Ch. Ed. Guillaume. Untersuchungen über das Nickel und seine Legirungen [3]). — Der erste Theil der Arbeit befafst sich mit einer Untersuchung von Nickel, sowie einer Legirung von

[1]) Patentbl. 19, 328. — [2]) Oesterr. Chem.-Zeitg. 1, 3—4; Ref. Chem. Centr. 69, II, 57. — [3]) Arch. phys. nat. [4] 5, 255—280 u. 305—330.

35 Proc. Ni und 65 Proc. Cu. Ermittelt wird der Elasticitätsmodul, sowie die mittlere Ausdehnung verschiedener Nickelsorten und obiger Legirung. Im zweiten Theile wird Nickelstahl besprochen, seine magnetischen Eigenschaften, seine Volumenveränderungen und die Veränderung der magnetischen Eigenschaften werden eingehend erörtert, ebenso Dichte und Elasticität, ferner permanente Deformationen, welche Nickelstahl im Laufe der Zeit annimmt und schliefslich der elektrische Widerstand, den Nickelstahl besitzt. Die grofse Verschiedenheit der Eigenschaften, welche die Nickelstahlsorten aufweisen und von denen mehrere bisher bei den Metallen und Legirungen unbekannt waren, macht sie verwerthbar zu zahlreichen Verwendungen und weist Verfasser in einem besonderen Abschnitte seiner ziemlich umfangreichen Arbeit auf solche Nutzanwendungen hin. *Tr.*

E. Taylor Jones. Ueber die magnetische Deformation von Nickel[1]). — Bei diesen Versuchen handelt es sich um die Messung der magnetischen Contraction des Nickels, es sollte hierbei der Einflufs der Temperatur auf die magnetische Contraction ermittelt werden. Es zeigte sich, dafs ein Erhöhen der Temperatur eine Zunahme der Magnetisirung beim Nickel bei niedrigen Feldern und eine Verminderung bei hohen Feldern bewirkt. Temperaturwechsel scheint ähnliche Wirkungen auf Magnetisirung und Contractionscurven zu haben. Die Versuchsergebnisse sind in Tabellen geordnet. *Tr.*

Eugène Dumont. Untersuchungen über die magnetischen Eigenschaften von Nickelstahl[2]). — Von Hopkinson ist erkannt worden, dafs Stahl mit 25 Proc. Ni bei gewöhnlicher Temperatur sehr wenig magnetisch ist, dafs er es aber wird, wenn man ihn auf — 40° abkühlt. Diese Legirung bleibt dann auch magnetisch bei gewöhnlicher Temperatur und verliert diese Eigenschaft erst beim Erhitzen auf 600°. Verfasser hat nun eine Reihe von solchen Legirungen von Nickel und Eisen, sowie von Nickel und Chrom untersucht und kommt auf Grund seiner Untersuchungen zu folgenden beiden Gesetzen. 1. Bei gleichem Abstande des Transformationspunktes haben alle rückfälligen Legirungen dieselbe magnetische Permeabilität. 2. Die magnetische Permeabilität vermehrt sich mit dem Nickelgehalt. Zum besseren Verständnifs sei erwähnt, dafs nach den Arbeiten von Guillaume Legirungen mit schwachem Nickelgehalt sehr stark magnetisch sind; sie verlieren

[1]) Lond. R. Soc. Proc. 63, 44—54. — [2]) Arch. phys. nat. [4] 5, 331—349 u. 426—443.

diesen Magnetismus sehr allmählich und ihre völlige Transformation tritt zwischen Dunkelrothgluth und Kirschrothgluth ein. Sie nehmen denselben wieder an bei einer Temperatur, die um so niedriger liegt, je mehr Nickel sie enthalten. *Tr.*

B. Simmersbach. Ueber Nickelstahl[1]). — Die grofse Härte und Elasticitätsgrenze des Nickelstahls, die ihn besonders zur Verwendung für Bau- und Constructionsmaterial geeignet machen, werden vom Verfasser in seiner Arbeit hervorgehoben. Neuerdings hat man Nickelstahl auch für Dampfkesselbleche verwerthet. Als Verfasser nun Nickelstahl mit anderen Stahlsorten in Bezug auf Corrosion bei der Einwirkung von Salzwasser und Wasserdampf verglich, ergab sich für Nickelstahl eine grofse Ueberlegenheit. Wegen seiner Dehnbarkeit und hohen Zerreifsfestigkeit hat man Nickelstahl auch zur Herstellung von Panzerplatten verwendet. Hierbei ist besonders die Gewichtsersparnifs gegenüber gewöhnlichem Stahl von grofser Wichtigkeit. Das beste Material enthält bei 0,3 bis 0,4 Proc. C einen Zusatz von 3 Proc. Ni. Es wird vom Verfasser auch auf die im Grofsen ausgeführten Versuche hingewiesen, wodurch sich die aufsergewöhnlich grofse Widerstandsfähigkeit der Nickelstahlpanzerplatten gegen Schufswirkungen ergiebt. Der hohe Preis des Materials sei vorläufig noch der Grund, warum dasselbe nicht allgemeine Anwendung gefunden hat. Die hohlen Wellen der neuesten transatlantischen Dampfer werden mit Vorliebe aus Nickelstahl gemacht. Neuerdings ist dem Nickel durch das Magnesium eine starke Concurrenz erwachsen. Dasselbe wird von der Magnesiumfabrik zu Hemelingen bei Bremen zum Härten des Flufsstahls in den Handel gebracht. *Tr.*

B. Neumann. Abscheidung des Nickels durch Elektrolyse bei Gegenwart von Eisen[2]). — Nachdem Verfasser in seiner Abhandlung die verschiedenen Wege besprochen hat, die man zur elektrolytischen Bestimmung des Nickels bei gleichzeitiger Anwesenheit von Eisen benutzen kann, kommt er auf Grund eigener Versuche zu dem Schlufs, dafs, wenn man Nickel aus ammoniakalischer Lösung in Gegenwart des Eisenhydroxydniederschlages durch Elektrolyse bestimmen will, man unbedingt die mit dem Nickel gefällte Eisenmenge feststellen und in Abzug bringen mufs. Im Anschlufs hieran beschreibt Verfasser ein Verfahren zur Bestimmung des Nickels im Nickelstahl und Nickelstein, das einfach und schnell sich ausführen lassen soll und dabei doch für

[1]) Berg- u. Hüttenm. Zeitg. 57, 113—115; Ref. Chem. Centr. 69, I, 1078. — [2]) Chemikerzeit. 22, 731—732; Stahl u. Eisen 18, 909—910.

praktische Zwecke genügend genau ist. Für Nickelstahl verfährt man in folgender Weise: Man löst das Metall (5 g) in verdünnter Schwefelsäure, fügt zur Oxydation des Kohlenstoffs und des Eisens Wasserstoffsuperoxyd hinzu, versetzt die Lösung mit Ammoniumsulfatlösung, fällt mit Ammoniak das Eisen, kocht auf, setzt nochmals reichlich Ammoniak hinzu und füllt nach dem Erkalten auf 500 ccm auf. 100 ccm des Filtrates werden alsdann nach dem Versetzen mit Ammoniumsulfat und Ammoniak etwas verdünnt, erwärmt und mit einer Stromdichte von 1 bis 2 Amp. bei 3,4 bis 3,8 Volt Spannung elektrolysirt, welche Operation nach anderthalb bis zwei Stunden beendigt ist. Da hierbei das Volumen des Eisenniederschlages nicht berücksichtigt ist, so ergiebt sich bei Nickelstahl, welcher ca. 1 g Eisen in 100 ccm enthält, ein Fehler von unter 0,5 Proc. der Nickelmenge, während bei Nickelstein der Fehler geringer ist. Bei der Bestimmung des Nickels im Nickelstein löst der Verfasser das Mineral in Salzsäure unter späterem Zusatze von Salpetersäure, fügt dann Schwefelsäure hinzu und dampft bis zum Auftreten von weifsen Dämpfen ab. Man nimmt dann mit Wasser auf und fällt aus der erwärmten Lösung Kupfer, Arsen, Antimon durch Schwefelwasserstoff aus. Nachdem der Schwefelwasserstoff aus dem Filtrate vertrieben ist, oxydirt man mit Brom oder Wasserstoffsuperoxyd das Eisen und verfährt dann wie bei Nickelstahl. Ist im Nickelstein Kobalt neben Nickel vorhanden, so scheiden sich bei der Elektrolyse beide Metalle zusammen ab. *Tr.*

Goutal. Ueber die volumetrische Bestimmung des Nickels[1]. — Der Inhalt des Vortrages deckt sich mit dem einer älteren Arbeit des Verfassers. *Bdl.*

Theodore William Richards und Gregory Paul Baxter. Eine Neubestimmung des Atomgewichtes von Kobalt[2]. — Als Ausgangsmaterial für ihre Bestimmungen benutzten Verfasser das Kobaltbromid, das durch Ueberleiten von Bromdampf über erhitztes, schwammiges Kobalt bereitet wurde. Die hellgrünen, durch Sublimation gewonnenen Kobaltbromidkrystalle lösen sich leicht in kaltem Wasser, ziehen an der Luft rasch Wasser an und gehen in das blafsrothe, wasserhaltige Salz über. Das spec. Gew. ist 4,909. Das zur Darstellung des Bromides verwendete Kobalt wurde nach zwei total verschiedenen Methoden bereitet, und eine dritte Probe wurde mittelst einer Combination beider

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1898, S. 177—179; JB. f. 1896, S. 2178. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 16, 362—376; Chem. News 77, 20—23 u. 30—32; vgl. Winkler, dieser JB., S. 681.

Verfahren gereinigt. Kobalt wurde zunächst von den Metallen der Kupfergruppe, sodann von Eisen befreit, hierauf in Kaliumkobaltnitrit verwandelt. (Bei der letztgenannten Fällung wurden nur Reagentien benutzt, die absolut frei von Calcium waren.) Das in Salzsäure gelöste Doppelnitrit wird ins Sulfid übergeführt und letzteres mit einem Ueberschusse von Salpetersäure auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis das resultirende Kobaltnitrat sich völlig chlorfrei erwies. Das Kobalt wurde dann aus seiner ammoniakalischen Sulfatlösung elektrolytisch niedergeschlagen, der Niederschlag in ganz besonders gereinigter Salpetersäure gelöst, der in Wasser gelöste Abdampfrückstand mit reinem Ammoniakwasser versetzt, der entstandene Niederschlag gewaschen, getrocknet, durch Glühen ins schwarze Oxyd verwandelt und letzteres schlieſslich in Ammoniakgas zu schwammigem Metall reducirt. Der zweite Weg zur Reinigung des Kobalts bestand in einer Fällung als Amin aus der Lösung des Purpureochlorids. Das gereinigte Amin in die Sulfate von Kobalt und Ammonium durch Erhitzen mit Schwefelsäure übergeführt, lieferte bei der Elektrolyse des letztgenannten Doppelsalzes das Kobaltmetall, das in obiger Weise ins Nitrat, Hydroxyd verwandelt und schlieſslich wieder ins Metall umgesetzt wurde. Im Anschluſs an die Reinigung des Kobaltmetalls beschreiben Verfasser die Reinigung der übrigen Materialien, die zur Analyse benutzt wurden, nämlich des Silbers, des Broms, des Wassers, der Salpetersäure und der Bromwasserstoffsäure. Zur Analyse wurde das aus reinstem Kobalt bereitete Bromid in einer Stickstoffbromwasserstoffatmosphäre erhitzt, in trockenem Stickstoff erkalten gelassen und in trockener Luft automatisch in ein Wägegläschen eingeführt. Zur Analyse dienten die gewogenen Bromide des Kobalts und Silbers, und wurde das Molekulargewicht des Kobaltbromids unter Zugrundelegung AgBr = 187,885 abgeleitet. Verfasser fanden bei ihren Versuchen das Atomgewicht des Kobalts *58,99*, bezogen auf O = 16,00, und *58,55*, bezogen auf O = 15,88. *Tr.*

Harry B. Harris. Die volumetrische Bestimmung des Kobalts [1]). — Verfasser hat die nachfolgenden bekannten volumetrischen Bestimmungsmethoden des Kobalts auf ihre Brauchbarkeit untersucht und hierbei in der verschiedensten Weise dieselben modificirt, ohne jedoch zu einer wirklich befriedigenden Methode gelangen zu können. Die Winkler'sche Methode [2]) gründet sich darauf, daſs Permanganat aus Kobaltosalzen $Co(OH)_3$ bildet; dieses

[1]) Amer. Chem. Soc. J. **20**, 173—185. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. **3**, 420.

wird mechanisch niedergerissen, wenn man angeschlemmtes, gefälltes Quecksilberoxyd zur Lösung vorher zugefügt hat. Während Winkler in der Kälte arbeitet, hat Verfasser in heiſsen Lösungen gearbeitet und so bedeutend günstigere Analysenresultate erhalten. An Stelle von HgO hat Verfasser auch $BaCO_3$, $Fe(OH)_3$, ZnO geprüft, jedoch war das Resultat kein günstiges. Als aber zu einer Kobaltlösung, die Zinkoxyd enthielt, Eisenchlorid in Lösung zugefügt wurde, gingen die Titrationen in heiſser Lösung sehr rasch von statten, das $Co(OH)_3$ setzte sich rasch ab, und die Analysenzahlen waren ziemlich befriedigend. Ist Kobalt neben anderen Metallen (Ni, Pb, Cu) vorhanden, so sind im Allgemeinen die Resultate wenig befriedigend. Die Methode von McCulloch[1]) gab schlechte Analysenwerthe. Bei dieser Methode bringt man $K_2Cr_2O_7$ und CNK in eine Flasche, neutralisirt eventuell mit wenig Ammoniak, giebt die heiſse, zu prüfende Kobaltlösung hinzu, zerstört das überschüssige CNK, indem man kurze Zeit mit concentrirter Lösung von Chlorammon erhitzt, fällt mit Nickelsulfat das Kobalticyanid, giebt zur Lösung eine bekannte Menge Ferroammonsulfat, einige Tropfen Salzsäure und titrirt schlieſslich mit Kaliumbichromat. Bei der Fleischer'schen Methode[2]), die zur Trennung von Nickel und Kobalt vorgeschlagen ist, fällt man die beiden Metalle zunächst als Sesquioxyde, behandelt diese mit Ammoniak (1:3) in der Hitze; hierdurch wird das Nickeloxyd reducirt, Kobaltoxyd bleibt unverändert. Man filtrirt letzteres ab, giebt Eisenammonsulfat und Schwefelsäure hinzu und titrirt das nicht oxydirte Ferrosalz mit Permanganat zurück. Die Resultate waren schlecht, wahrscheinlich in Folge der unzuverlässigen Reduction mittelst Ammoniak. Donath's Methode[3]) ist eine Modification der Fleischer'schen. Die Oxydation wird mit einer Lösung von Jod in Natronlauge bewerkstelligt. Kobalt wird hierbei ins Sesquioxyd verwandelt, während Nickel nicht oxydirt wird. Man zersetzt dann das Kobaltsesquioxyd mit HCl, leitet das entwickelte Chlor in Jodkaliumlösung und titrirt das Jod mit Natriumthiosulfat. Die Resultate nach dieser Methode sind annähernd. Nach der Methode von Reis[4]) wird die Kobaltlösung mit einer Emulsion von Zinkoxyd zum Sieden erhitzt, nachdem eine bekannte Menge von $KMnO_4$ vorher zugefügt war. Das oxydirte Kobalt fällt nieder, und man titrirt nun mit Ferroammonsulfat das überschüssige

[1]) Chem. News 59, 51; JB. f. 1889, S. 2399. — [2]) J. pr. Chem. 110, 49. — [3]) Ber. 12, 1868; JB. f. 1879, S. 1054. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 1890, S. 695; JB. f. 1890, S. 2446.

Permanganat zurück. Die letztgenannte Methode lieferte die besten Resultate. Eine gute volumetrische Methode bleibt trotz alledem noch zu wünschen übrig. *Tr.*

G. Papasogli. Einige charakteristische Reactionen des Nickels und Kobalts [1]). — Kobaltsalze, in 50000 Thln. Wasser gelöst, zeigen mit Natronlauge und Rohrzucker noch Violettfärbung. Fügt man eine alkalische Zuckerlösung zu einer neutralen Lösung von Nickel- und Kobaltsalz, so erhält man mit Nickelsalz einen grünlichen Niederschlag, mit Kobaltsalz eine violett gefärbte Lösung. Verhindert können diese Reactionen werden, wenn das eine oder andere Metall in zu grofsem Ueberschufs zugegen ist. Ist zuviel Nickel vorhanden, so dafs die violette Färbung nicht erkannt werden kann, so filtrirt man ab und prüft das alkalische, zuckerhaltige Filtrat mit Natriumamylsulfocarbonat oder gelbem Schwefelammon. Ist Kobalt vorhanden, so giebt das erste Reagens eine gelbgrüne, das letztere eine kastanienbraune Färbung. Das Nickel läfst sich nachweisen, wenn man den abfiltrirten Rückstand in NH_3 löst und feststellt, ob Amylsulfocarbonat eine blutrothe Färbung liefert. *Tr.*

Franke Stuart Havens. Die Trennung von Kobalt und Nickel durch Salzsäure [2]). — Die Chloride von Kobalt und Nickel sollen sich nach E. Pinerùa [3]) mittelst wässeriger Chlorwasserstoffsäure und Aether trennen lassen, doch sind von dem genannten Autor keine experimentellen Belege erbracht worden. Verfasser zeigt, dafs Nickelchlorid in salzsäurehaltigem Aether ziemlich unlöslich ist, jedoch nicht in dem Grade, dafs auf Grund dieser Unlöslichkeit sich eine quantitative Trennung gründen liefse. Nach dem von Pinerùa vorgeschlagenen Verfahren läfst sich eine völlige Fällung des Nickelchlorides nicht bewerkstelligen. In reinem, mit Salzsäure gesättigtem Aether ist das Chlorid allerdings unlöslich und läfst sich in Folge seiner Unlöslichkeit von ganz geringen Mengen löslicher Kobaltsalze trennen. Sind letztere auch nur in einigen Centigrammen anwesend, so gelingt diese Trennung nicht, weil das Nickelchlorid dann Kobalt einschliefst. Vielleicht wäre eine Trennung durch wiederholte Auflösung und Fällung von Nickelchlorid zu ermöglichen, ein Verfahren, das jedoch praktisch ohne Werth sein dürfte. *Tr.*

Coehn. Eine Methode zur Trennung von Kobalt und Nickel [4]). Von Braun ist vor einer Reihe von Jahren Metallabscheidung in

---

[1]) L'Orosi 21, 265—266; Ref. Chem. Centr. 69, II, 991. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 18, 378—381; Sill. Am. J. [4] 6, 396—398. — [3]) Gazz. chim. ital. 27, 56; JB. f. 1897, S. 857. — [4]) Zeitschr. Elektrochem. 4, 501—503.

engen Spalten bei der Elektrolyse bemerkt und auch eingehend beschrieben worden. Bei manchen Salzlösungen trat diese Erscheinung ein, bei anderen blieb sie aus. Nach Verfasser mufs nun eine minimale Metallabscheidung erfolgen, wenn die Potentialdifferenz an den Elektroden ausreicht, eine Verschiebung der Flüssigkeit als Ganzes hervorzubringen. Die Metallspur wird sichtbar, wenn ein Mittelleiter an Gewicht zunimmt. Dies tritt ein, wenn das negative Radical das abgeschiedene Metall nicht angreift, z. B. bei Platinsalzen, ferner wenn sich an der Anode unlösliche Verbindungen (Superoxyde) bilden oder bei Oxydulsalzen, deren negatives Ion auf die Lösung oxydirend wirkt. Verfasser zeigt am Silbernitrat bei einer hohen, am Spalt eines Capillarröhrchens vorhandenen Stromdichte am anodischen Ende die Bildung von Silbersuperoxyd. Braun hat eine solche Erscheinung Elektrostenolyse genannt. Eine solche Stenolyse tritt beispielsweise nicht ein, wenn man an Stelle von Silbernitrat Kaliumsilbercyanid, in dem Silbersuperoxyd sich nicht bildet, verwendet. Besonders auffallend unterscheiden sich nun die Salze von Kobalt und Nickel. Kobaltsalze gaben regelmäfsig Stenolyse, nicht aber Nickelsalze. Kobaltsalze geben elektrolytisches Superoxyd, Nickelsalze nicht. Durch Versuche wurde fernerhin festgestellt, dafs der aus einem Gemisch an der Anode entstehende Niederschlag völlig nickelfrei war. Um nun alles Kobalt aus der Lösung als Superoxyd abzuscheiden, mufs die Abscheidung von Nickel und Kobalt an der Kathode verhindert werden. Verfasser hat zu diesem Zwecke ein leichter abscheidbares Metall, am besten Kupfersulfat, zugefügt. Die Lösungen müssen aber während der Elektrolyse neutral gehalten werden. Qualitativ läfst sich daher das Kobalt, selbst wenn es in geringer Menge vorliegt, neben Nickel erkennen. Man taucht einfach in die erwärmte Lösung zwei Platindrähte ein, die mit einer Stromquelle verbunden sind und sieht zu, ob an der Anode ein dunkler Ueberzug entsteht. Ueber eventuelle quantitative Trennung sind Versuche noch im Gange. *Tr.*

André Job. Ueber die Oxydationsformel der Kobaltsalze in alkalischer Flüssigkeit[1]. — Giebt man zu einer Kaliumbicarbonatlösung tropfenweise die Lösung eines Kobaltsalzes, so entsteht eine klare, rosenrothe Flüssigkeit, die auf Zusatz von wenig Wasserstoffsuperoxyd oder Bromwasser eine grüne Farbe annimmt. Es ist das eine sehr empfindliche Reaction für Kobalt, und gestattet

[1]) Compt. rend. 127, 100—103.

dieselbe auch den Nachweis desselben neben Nickel. Bisher hat man wiederholt diese Reaction aufzuklären gesucht, ohne jedoch hierdurch ein klares Bild über die Beziehungen zwischen Kobalt und Wasserstoffsuperoxyd in der grünen Lösung zu gewinnen. Verfasser zeigt nun, dafs, wenn man zu Eisenoxydulreagens[1]) die grüne Lösung giebt, dieselbe augenblicklich unter Rosafärbung reducirt wird. Oxydirt man eine bekannte Menge Kobalt in obiger Weise, giebt dann die grüne Lösung zu einer bekannten Menge des Eisenreagens und ermittelt mit Jod das unveränderte Eisenreagens, so findet man, dafs die Oxydationsformel die folgende ist: $2\,CoO + O = Co_2O_3$. Die einzige Schwierigkeit lag darin, die vollendete Oxydation zu erkennen. Verfasser wendete deshalb Wasserstoffsuperoxyd im Ueberschufs an, gofs die Lösung des neutralen Kobaltsalzes rasch in eine Mischung von Kaliumbicarbonat und Wasserstoffsuperoxyd und erreichte somit, dafs der vom überschüssigen Wasserstoffsuperoxyd abgegebene Sauerstoff aus der Lösung in kurzer Zeit entweicht. Bei der genannten Reaction beobachtet man auch das Auftreten von CO_2, aufserdem bildet sich ein *Kobaltihydrocarbonat*, so dafs man die Reaction durch nachstehende Gleichung ausdrücken kann: $2\,[(CO_3H)_2Co] + H_2O_2 = Co_2(OH)_4CO_3H)_2 + 2\,CO_2$. Verfasser leitet nun aus dieser Reaction eine rasche Bestimmungsmethode für Kobalt neben Nickel oder neben Eisen ab. Nickel oxydirt sich nämlich unter diesen Bedingungen nicht und das Eisenoxydsalz wird durch Eisenoxydulpyrophosphat nicht reducirt. Zur Bestimmung des Kobalts fügt man zu einer Lösung von Kaliumbicarbonat, die mit Wasserstoffsuperoxyd versetzt ist, die Kobaltlösung, erhitzt leicht einige Minuten und bestimmt mittelst Eisenreagens und Jod den gebundenen Sauerstoff. Die Resultate nach diesem Verfahren stimmen gut überein mit denjenigen, welche die Elektrolyse liefert. Man kann auch die Analyse blofs mit Eisen- und Kobaltreagentien ausführen. Die Farbe der Kobaltisalzlösung geht aus Grün in Rosa über, wenn man die Lösung zum Ferroreductor bringt. Man kann Kobalt direct mit Eisen bestimmen, wenn man mittelst des Eisenreductors die Kobaltlösung von unbekanntem und eine solche von bekanntem Gehalt vergleicht. *Tr.*

I. Bolschakoff. Ueber die Hydrate des Kobaltjodürs[2]). — Die durch Einwirkung von Jod auf metallisches Kobalt unter Wasser erhaltene Lösung von Kobaltjodür wurde abgedampft und gekühlt, wobei das Hydrat mit 6 Wasser $CoJ_2\,6\,H_2O$ auskrystalli-

---

[1]) Dieser JB., S. 671. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. **30**, 386—389.

sirte in langen, dünnen, dunkelrothen Krystallen, die sich bei 27° zersetzen. Aus der Mutterlauge krystallisiren beim Abkühlen mit Chlorcalciumeismischung dünne, hellrothe, rhombische Krystalle, deren Analyse das Hydrat $CoJ_2 9H_2O$ ergab. Dieselben zersetzen sich bei 6,4° zu dem sechswässerigen Hydrat. Die Lösung, die dem neunwässerigen Hydrat entspricht, siedet bei 121°. Ein ähnliches Hydrat hat Verfasser beim Nickelbromür beschrieben [1]). *Tit.*

Alfred Werner. Beitrag zur Constitution anorganischer Verbindungen. XI. Mittheilung. Ueber complexe Kobaltammoniakverbindungen. Unter Mitwirkung von F. Beddow, A. Baselli und F. Steinitzer [2]). — Von Vortmann [3]) ist 1885 ein unlösliches Sulfat, *Fuskosulfat*, beschrieben worden, das aus der bei der Oxydation ammoniakalischer Kobaltnitratlösung, nach Entfernung des Oxykobaltaminnitrats, erhaltenen Mutterlauge durch Zusatz von Schwefelsäure und Alkohol erhalten wurde. Verfasser zeigt nun, dafs dieses Sulfat ein Gemisch zweier Sulfate bildet, die sich durch Verreiben mit rauchender Salpetersäure trennen lassen. Ein grünes Sulfat des Gemisches wird hierbei in ein in Wasser leicht lösliches Nitrat verwandelt, während das andere (rothe) Sulfat in ein schwer lösliches, violett gefärbtes Nitrat übergeht, das einer neuen, der rothen Reihe zugehörigen Sulfatoreihe entspricht. Behandelt man die grünen Salze mit SO_2, so wird letztere oxydirt, und die grünen Salze gehen in Verbindungen über, welche der rothen Reihe zugehörige Sulfatokörper darstellen, woraus Verfasser schliefst, dafs die grünen Verbindungen im Molekül mindestens 1 Kobaltatom von höherer Werthigkeit enthalten und dafs die Mehrwerthigkeit durch einen Mehrgehalt an Sauerstoff bedingt sein mufs. Die rothen Verbindungen sollen ein vierwerthiges, positives Radical aufweisen, in dem 2 Kobalt- und 9 Stickstoffatome enthalten sind. Für ein solches Kobaltiakradical nimmt Verfasser den Complex $NHCo_2(NH_3)_8$ an, führt auch zwei mögliche Constitutionsformeln an, ohne sich jedoch für eine der beiden bestimmt zu entscheiden, und bezeichnet sie daher vorderhand nur als *Imidooctamindikobaltsalze.* Durch concentrirte Schwefelsäure gehen die Körper der Imido-octamindikobaltreihe in solche der erwähnten Sulfatoreihe über, und kommt dem Radical dieser Reihe die Formel $[NH:Co_2(NH_3)_8SO_4]$ zu. Dieses

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 29, 362; JB. f. 1887, S. 855. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 16, 109—166. — [3]) Monatsh. Chem. 6, 412; JB. f. 1885, S. 512—519.

Radical ist dreiwerthig, und entsprechen die Sulfatosalze der Formel $[NH:Co_2(NH_3)_8SO_4]X_3$. Läfst man auf die Imidooctaminsalze salpetrige Säure einwirken, so gelangt man zur Nitritoreihe, die den Complex $[NH.Co_2(NH_3)_8NO_2]$ enthält und sehr beständige orange gefärbte Salze von grofser Krystallisationsfähigkeit bildet. In diesem Nitrito-imido-octaminsalze ist das Radical vierwerthig. Zur Erklärung dieser Thatsache nimmt Verfasser eine intramolekulare Salzbildung im Sinne der Formeln I und II an.

```
       ,Co(NH3)4                 ,Co(NH3)4
   NH<                       NH<
I.  |  `Co(NH3)4         II.  |  `Co(NH3)4
    H  /                      H  /
    O /                       · /
  O2S-O                     O2N
```

Um Verwechslungen vorzubeugen, bezeichnet Verfasser die erwähnten Verbindungen als *Hydrosulfato-* und *Hydronitritosalze.* Im Anschlufs hieran stellt Verfasser auch eine Constitutionsformel (III) für die grüne Salzreihe auf und bezeichnet diese Reihe als *Oxodi-imido-octamindikobaltreihe*:

$$\text{III.}\ [\overset{\text{III}}{Co}(NH_3)_4{-}NH{-}\overset{\text{IV}}{Co}(NH_3)_4{-}O{-}\overset{\text{IV}}{Co}(NH_3)_4{-}NH{-}\overset{\text{III}}{Co}(NH_3)_4]X_8.$$

Das von Rose entdeckte und von Vortmann gleichfalls untersuchte „Melanochlorid" hält Verfasser für ein Gemisch. Es soll ihm ein graues Salz beigemengt sein, dafs sich durch SO_2 zerstören läfst. Aus dem Gemisch mit Silbernitrat entstehen die beiden Nitrate, von denen das der Melanoreihe dunkelgranatrothe Krystalle bildet, in salpetersäurehaltigem Wasser schwer löslich ist und zuerst sich abscheidet, während das Nitrat der anderen Reihe grünschwarz gefärbt ist. Die Melanoreihe ist eine *Imidohexamindikobaltreihe.* Auch für die Salze dieser Reihe finden sich in der Einleitung Constitutionsformeln angeführt. Im experimentellen Theile der Arbeit wird zunächst die Darstellung von Vortmann's *Fuskosalz*, welche in der verschiedensten Weise modificirt wurde, beschrieben. Bei 40 Versuchen, ausgehend von 8 kg Kobaltnitrat, wurden im Ganzen nur 208,95 g Fuskosulfat erhalten. *Oxo-di-imidooctamindikobaltsalze.* Das *Chlorid,* $O[NH:Co_2(NH_3)_8]_2Cl_8 + 6\,aq.$, wird beim Verreiben von Vortmann's Fuskosulfat mit concentrirter Salzsäure (1,91), von der es nur wenig gelöst wird, als grüner Rückstand erhalten. Zur Reinigung wird die wässerige Lösung des Salzes in concentrirter Salzsäure filtrirt. Grüne Prismen. *Bromid*, $Co_4N_{18}H_{50}OBr_8 + 6\,aq.$, analog dem Chlorid dargestellt, bildet grüne, mikrokrystallinische Prismen.

Sulfat, $(Co_4N_{13}H_{50}O)(SO_4)_4 + 6$ aq., entsteht durch Fällen des Chlorides mit verdünnter Schwefelsäure, grünlichgrauer, mikrokrystallinischer Niederschlag. *Nitrat*, $(Co_4N_{13}H_{50}O)(NO_3)_8 + 2$ aq. Wird beim Verreiben des oben erwähnten Vortmann'schen Sulfatgemisches mit Salpetersäure (1,48) als in Wasser leicht lösliches Salz erhalten. Prachtvolle, dunkelgrüne, prismatische Krystalle (aus salpetersäurehaltigem Wasser). Aus der verdünnten wässerigen Lösung dieses Salzes scheidet Salpetersäure noch ein *zweites Nitrat*, $(Co_4N_{18}H_{50}O)(NO_3)_8 + 6$ aq., in Form von seidenglänzenden, olivengrünen, feinen Nadeln ab. Wird das grüne Nitrat mit Ammoncarbonat erhitzt und die rothbraune Lösung noch heifs mit Salzsäure versetzt, so scheidet sich beim Abkühlen ein dunkelgefärbtes Salz ab, das vermuthlich ein Tetraminsalz mit Oxydsauerstoff darstellt. Möglicher Weise identisch mit diesem ist ein noch nicht näher untersuchtes Salz, das aus dem Nitrat mittelst Ammoniak gebildet wird. Im Anschlufs hieran beschreibt Verfasser die oben angedeutete Umwandlung des Oxo-di-imidooctamindikobaltnitrates in ein Imido-octamindikobaltsalz. — *Hydrosulfato-imido-octamindikobaltsalze.* Aus dem Vortmannschen Fuskosulfat mit rauchender Salpetersäure gewinnt man das *Nitrat*,

$$\left[NH : Co_2 <^{SO_4H}_{(NH_3)_8}\right](NO_3)_3,$$

welches der rothen Reihe angehört, als schwerlöslichen, violetten Rückstand, der aus Wasser in purpurvioletten Krystallen sich abscheidet. Ein *Chloridnitrat*, $[NH:Co_2(NH_3)_8HSO_4]Cl_2(NO_3)$, entsteht, wenn man das Nitrat mit concentrirter Salzsäure verreibt. Feine, violette Nadeln, die durch derbe, rothe Krystalle (Sulfat der Imido-octamindikobaltreihe) verunreinigt sind. *Sulfat*, $[NH:Co_2(NH_3)_8SO_4H]SO_4(SO_4H)$. Aus dem Chlorid oder Chloridnitrat und concentrirter Schwefelsäure dargestellt, bildet es ein purpurviolettes Krystallpulver, das leicht durch ein neutrales Sulfat (hellviolett) verunreinigt ist. *Bromid*, $[NH:Co_2(NH_3)_8SO_4H]Br_3$, aus Nitrat oder Sulfat mit HBr gewonnen, violette, seidenglänzende Nadeln. *Jodid*, $[NH:Co_2(NH_3)_8.SO_4H]J_3$, fällt aus der Lösung des Chloridnitrats durch Zusatz von Jodalkalien als dunkelbrauner, krystallinischer Niederschlag aus. — *Imidooctamindikobaltsalze.* Das *Chlorid*, $NH:Co_2(NH_3)_8Cl_4 + 5$ aq., erhält man, wenn man das grüne Oxo-di-imidooctamindikobaltnitrat mit einer concentrirten Lösung von SO_2 erwärmt, bis die grüne Farbe in eine rothe übergegangen ist. Nach dem Erkalten scheidet man durch wenig NO_3H etwas in Lösung gegangenes Salz ab und behandelt dann den

violettrothen Niederschlag mit concentrirter Salzsäure. Dunkelrothe, glänzende, prismatische Krystalle. Auch aus Vortmann's Fuskosalz läfst sich das Chlorid direct darstellen. *Nitrat*, $NH : Co_2(NH_3)_8(NO_3)_4 + 1$ aq., aus Chlorid mit Salpetersäure, glänzende, lichtrubinrothe Krystalle. *Sulfat*, $NH:Co_2(NH_3)_8(SO_4)_2 + 3$ aq., aus rothem Chlorid und Schwefelsäure, seidenglänzende, schuppenartige Krystalle von bräunlichrother Farbe. *Bromid*, $NH:Co_2(NH_3)_8Br_4 + 5$ aq., aus Sulfat und HBr, prismatische, blutrothe Krystalle. — *Hydronitrito-imidooctamindikobaltsalze*. Dieselben bilden sich sowohl aus den Imidooctaminsalzen, als auch aus den Oxo-di-imido-octaminsalzen durch salpetrige Säure. *Nitrat*, $[NH:Co_2(NH_3)_8(NO_2H)](NO_3)_4 + 1$ aq., orange gefärbte, fache, seidenglänzende Nadeln. *Chlorid*, $[NH:Co_2(NH_3)_8(NO_2H)]Cl_4 + 1$ aq., aus Nitrat mit Salzsäure, kurze, säulenartige Krystalle oder rhombische Tafeln. *Sulfat*, $[NH:Co_2(NH_3)_8(NO_2H)](SO_4)_2 + 1$ aq., aus Chlorid oder Nitrat und Schwefelsäure, orange gefärbte, matte Krystalle. — *Imidohexamindikobaltsalze*. Zuerst wird die Darstellung des Melanochlorids beschrieben, die zu einem Salzgemisch führt, das, wie oben erwähnt, mittelst Silbernitrat in zwei Nitrate zerlegt wird. Das in granatrothen, quadratischen Prismen gewonnene *Nitrat*, $[NH:Co_2(NH_3)_6](NO_3)_4 + 4$ aq., entspricht der Imidohexaminreihe (Melanoreihe). *Chlorid*, $[NH:Co_2(NH_3)_6HCl]Cl_4$, aus Nitrat und Salzsäure, hexagonale, grauschwarze Plättchen. *Bromid*, $NH:Co_2(NH_3)_6Br_4$, feines, schmutziggrünes Pulver. *Jodid*, $NH:Co_2(NH_3)_6 . J_4$, hellbraunes Pulver. — *Hydronitrito-imido-hexamindikobaltsalze*. Das *Chlorid*, $[NH:Co_2(NH_3)_6HNO_2]Cl_4 + 1$ aq., entsteht, wenn man Imidohexaminchlorid (Melanochlorid) mit Salzsäure und Natriumnitrit behandelt. Braunrothe, flimmernde Blättchen. *Tr.*

Alfred Werner. Beitrag zur Kenntnifs anorganischer Verbindungen. XII. Mittheilung. Ueber Oxykobaltiake und Anhydrooxykobaltiake von Albert Mylius[1]). — Als Oxykobaltiake bezeichnet man gewöhnlich die braun bis schwarz gefärbten, ersten Einwirkungsproducte von Sauerstoff resp. Luft auf ammoniakalische Lösungen von Kobaltsalzen. Ueber solche Körper liegen Untersuchungen von Frémy, Gibbs, Vortmann und Jörgensen vor, und haben die beiden letztgenannten Autoren Constitutionsformeln für diese Körper aufgestellt. In naher Beziehung zu diesen Oxykobaltiaken stehen die Anhydrooxykobaltiake. Letztere weisen auf zwei Kobaltatome einen Säurerest mehr auf als die Oxy-

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 16, 245—267.

kobaltiake. Läfst man auf reines Anhydrooxykobaltiaknitrat, $Co_2O_2(NH_3)_{10}(NO_3)_5$, wässerige SO_2 einwirken, so zerfällt es in 1 Mol. Aquopentaminnitrat, $[Co(NH_3)_5OH_2](NO_3)_3$, und 1 Mol. Kobaltosalz. Auf Grund dieser Spaltung und der leichten Abgabe von elementarem Sauerstoff nimmt Verfasser für die Anhydrooxykobaltiake die Constitutionsformel $X_2(NH_3)_5Co{-}O_2{-}Co(NH_3)_5X_3$ und für die Oxykobaltiake die Formel $X_2(NH_3)_5Co{-}O_2{-}Co(NH_3)_5X_2$ an. Wirkt Sauerstoff auf eine ammoniakalische Kobaltsalzlösung ein, so wird aus der in dieser Lösung enthaltenen Verbindung $Co(NH_3)_6X_2$ durch Sauerstoff das Ammoniak verdrängt unter Bildung von Oxykobaltammoniaken: $2Co(NH_3)_6X_2 + O_2 = 2NH_3 + X_2(NH_3)_5Co{-}O_2{-}Co(NH_3)_5X_2$. Der umgekehrte Weg ist auch möglich. Erhitzt man Anhydrooxykobaltiake mit Ammoniak bis zum Verschwinden der grünen Krystalle, so erhält man als Hauptproduct Hexaminkobaltisalz neben Aquopentaminsalz:

$$(NO_3)_2(NH_3)_5Co{-}O_2{-}Co(NH_3)_5(NO_3)_3 + NH_3 = Co(NO_3)_2 + x\,NH_3 + Co(NH_3)_6(NO_3)_3$$

$$(NO_3)_2(NH_3)_5Co{-}O_2{-}Co(NH_3)_5(NO_3)_3 + H_2O = Co(NO_3)_2 + x\,NH_3 + [Co(NH_3)_5OH_2](NO_3)_3.$$

A. *Anhydrooxykobaltaminsalze.* Zur Darstellung von *Anhydrooxykobaltiaknitrat*, $Co_2O_2(NH_3)_{10}(NO_3)_5$, löst man Kobaltcarbonat (50 g) in 220 ccm Salpetersäure (1 : 2), fügt 200 g Ammoniumnitrat hinzu, filtrirt und saugt nach weiterem Zusatz von 600 ccm Ammoniak (20 Proc.) einen starken Luftstrom durch das Ganze, bis die Flüssigkeit nicht mehr stark nach NH_3 riecht, was in 36 bis 48 Stunden erreicht ist. Man läfst dann die schwarze Flüssigkeit, welche Krystalle von Oxykobaltaminnitrat enthält, in einer Schale mehrere Tage in starkem Zuge stehen, bis ein dicker, grünschwarzer Krystallbrei entstanden ist, der in der Hauptsache aus Anhydrooxykobaltiaknitrat besteht. Nach dem Versetzen mit einem Gemisch von 1 Vol. Salpetersäure (1,393) und 2 Vol. Wasser filtrirt man, wäscht mit salpetersäurehaltigem Wasser aus und krystallisirt das Salz aus salpetersäurehaltigem Wasser (20 ccm HNO_3 auf 1000 ccm H_2O) um. Das so gewonnene Nitrat bildet schwarze, glänzende Nadeln. *Chlorid*, $Co_2O_2(NH_3)_{10}Cl_5 + H_2O$, aus dem Nitrat durch Verreiben mit Salzsäure erhalten, grüne Nadeln. Aus dem Anhydrooxykobaltiaknitrat und Ammoniak entsteht in der Wärme Hexaminkobaltinitrat, $Co(NH_3)_6(NO_3)_3$. Im Filtrat von diesem Salze erzeugt Salzsäure einen braunrothen Niederschlag, der im Wesentlichen aus Chloropentaminkobaltichlorid besteht. Filtrirt man letzteres ab, so scheidet sich nach mehrstündigem Stehen ein fast schwarzes Chlorid in geringer

Menge ab. Aus Anhydrooxykobaltiaknitrat und Cyankalium erhält man ein ziegelrothes Cyanid, das, mit concentrirtem Silbernitrat verrieben und erwärmt, unlösliches Silberkobaltcyanid und lösliches Hexaminkobaltinitrat liefert. Löst man Anhydrokobaltiaknitrat in wässeriger, schwefliger Säure, so resultirt eine rothe Flüssigkeit, die, mit concentrirter Salzsäure bis zur Blaufärbung versetzt, Chloropentaminkobaltichlorid, $CoCl(NH_3)_5Cl_2$, abscheidet. Beim Eindampfen der rothen Lösung des Anhydrokobaltiaknitrats in schwefliger Säure im Vacuum gelangt man zu Aquopentaminkobaltinitrat, $Co(NH_3)_5(OH_2)(NO_3)_3$. — B. *Oxykobaltaminsalze.* Läfst man auf Oxykobaltaminnitrat wässerige, schweflige Säure einwirken, versetzt die rothe Lösung mit concentrirter Salzsäure und erhitzt längere Zeit zum Sieden, so scheidet sich Chlorpentaminkobaltichlorid in sehr geringer Menge ab und ist dasselbe wohl auf eine Verunreinigung zurückzuführen. Die Hauptmenge des Kobalts findet sich im Filtrat. In dem Verhalten gegen SO_2 liegt daher ein wichtiger Unterschied zwischen Anhydrooxykobaltiaken und Oxykobaltiaken. Die Angaben über das Verhalten von Oxykobaltaminnitrat beim Erhitzen auf 110° von Vortmann fand Verfasser nicht bestätigt. Zur Darstellung des *Oxykobaltaminnitrats* löst man Kobaltnitrat (200 g) in 250 g Wasser, fügt die siedende Lösung zu 850 g Ammoniak (0,927), schüttelt um und erwärmt noch fünf Minuten mit starker Flamme. Die noch warm filtrirte Lösung füllt man in Flaschen und leitet nach dem Erkalten noch so lange Luft durch die Flüssigkeit, bis der schwarze, krystallinische Niederschlag sich nicht mehr vermehrt. Die gesammelten Krystalle werden erst mit Ammoniak, dann mit Alkohol gewaschen und schliefslich getrocknet. Nach Vortmann soll nun das bei 110° getrocknete Oxykobaltaminnitrat beim Uebergiefsen mit Wasser theilweise mit gelber Farbe in Lösung gehen und Salzsäure hieraus einen gelbbraunen Niederschlag von der Formel $Co_2(NH_3)_{10}Cl_6 + 2H_2O$ erzeugen, der mit dem gelben (Roseo) Kobaltdekaminchlorid identisch wäre. Bei Controle dieser Angabe resultirte jedoch nicht das genannte Chlorid, sondern ausschliefslich Hexaminkobaltchlorid, Chloropentaminkobaltichlorid nebst geringen Mengen von Melanochlorid. *Tr.*

Alfred Werner. Beitrag zur Constitution anorganischer Verbindungen. XIII. Mittheilung. Ueber Sulfitokobaltaminverbindungen von H. Grüger[1]). — Zur Darstellung der als Ausgangsmaterial dienenden Verbindungen diente stets eine oxydirte am-

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **16**, 398—423.

moniakalische Kobaltchlorürlösung, die in folgender Weise bereitet wurde: Kobaltcarbonat (20 g) wird in verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung zu einem Gemisch von 100 g Ammoncarbonat, 500 g Wasser und 250 g concentrirtem Ammoniak gefügt und durch die violette Lösung sieben bis acht Stunden behufs Oxydation ein Luftstrom durchgeleitet. Läfst man auf solch oxydirte Lösung Natriumbisulfit einwirken, so entstehen je nach den Mengenverhältnissen Sulfitopentamin- oder Sulfitotetraminsalze, manchmal auch verschiedene Salze neben einander. *Sulfitopentaminsalze*, $[Co(NH_3)_5 . SO_3]X$. Läfst man geringe Quantitäten Natriumbisulfit (10 bis 12 g) auf oxydirte, ammoniakalische Kobaltchlorürlösung (500 ccm) einwirken, so erhält man eine rothe Lösung, aus der sich nach zwei bis acht Tagen disulfitotetraminkobaltsaures Ammoniak abscheidet. Das Filtrat hiervon giebt dann nach weiteren drei Tagen das *Sulfitopentaminkobaltisulfit*, $[Co(NH_3)_5SO_3]_2SO_3 + 2H_2O$. Zur Reinigung wird das Salz ins Chlorid verwandelt, mit Natriumbisulfit in ein Doppelsalz umgesetzt und dieses schliefslich nach dem Lösen in ammoniakhaltigem Wasser mit Alkohol gefällt. In unreinem Zustande bildet das Sulfit braune, tafelförmige Krystalle, gereinigt kleine Kryställchen. *Sulfitopentaminkobaltchlorid*, $[Co(NH_3)_5SO_3]Cl$, aus dem Sulfit mit concentrirter Salzsäure dargestellt, braune Krystalle. *Sulfitopentaminkobaltchlorid-chlorwasserstoff*, $[Co(NH_3)_5SO_3H]Cl_2$, aus dem Chlorid durch Anlagerung von HCl als carmoisinrother, sehr unbeständiger Körper entstehend. *Sulfitopentaminkobaltbromid*, aus Sulfit und HBr als braunrothes, krystallisirendes Salz erhalten, das mit HBr einen leicht zersetzlichen Körper liefert. *Sulfitopentaminkobaltnitrat*, $[Co(NH_3)_5SO_3]NO_3$, bildet sich aus Sulfit und concentrirter Salpetersäure, kleine, braune Krystalle. *Sulfitopentaminkobaltsulfit-Natriumsulfitdoppelsalz*, $[Co(NH_3)_5SO_3]_2 SO_3 + 2Na_2SO_3 + H_2O$. Erhält man, wenn das obige Chlorid mit Natriumbisulfitlösung bis zur hellgelben Färbung behandelt wird. Hellgelbe, goldglänzende Blättchen. — *Disulfitotetraminkobaltsaure Salze. Disulfitotetraminkobaltsaures Ammon*, $[Co(NH_3)_4(SO_3)_2]NH_4 + 3H_2O$. Dieses Salz bildet sich durch Einwirkung von festem Natriumbisulfit (50 g) auf 500 ccm oxydirte Kobaltlösung. Dunkelbraune Krystalle. *Natriumsalz*, $[Co(NH_3)_4(SO_3)_2]Na + 2H_2O$. Durch Sättigen der oxydirten Kobaltlösung mit festem Natriumbisulfit nach einigen Tagen in kleinen, goldgelben Blättchen sich abscheidend. *Kaliumsalz*, $[Co(NH_3)_4(SO_3)_2]K$, durch Verreiben des Ammoniumsalzes mit Kalilauge dargestellt, dunkelgelbe bis braune Nadeln. *Rubidiumsalz*, $[Co(NH_3)_4(SO_3)_2]Rb + 2H_2O$,

aus Ammonsalz und Rubidiumhydroxyd, hellbraune Nadeln. *Ammoniumsulfitdoppelsalz des Lithiumsalzes*, $2[Co(NH_3)_4(SO_3)_2]Li + (NH_4)_2SO_3$, aus Ammonsalz und concentrirter Lithiumlauge gewonnen. Goldglänzende Blättchen. *Ammoniumsulfitdoppelsalz des Cäsiumsalzes*, $[Co(NH_3)_4(SO_3)_2]Cs + 2(NH_4)_2SO_3 + 2H_2O$, analog der Lithiumverbindung dargestellt. Gelbes, krystallinisches Salz. Dargestellt sind noch das Silber-, Quecksilber-, Baryum-, Calcium- und Kupfersalz. Die letztgenannten Salze sind wenig beständig. *Tr.*

K. A. Hofmann und S. Reinsch. Ueber Tetraminkobaltisulfite[1]. — Löst man Kobaltacetat in 7 proc. Ammoniak und läfst in offener Schale stehen, so ist nach etwa 48 Stunden eine violette Färbung entstanden. Leitet man in diese gekühlte Lösung SO_2 ein, so scheidet sich zuerst ein meist amorpher, braungelber Niederschlag $Co_2(SO_3)_3(NH_3)_2 + 5H_2O$ ab, der als ein Kobaltisulfit, welches Wasser und Ammoniak gebunden enthält, zu betrachten ist und nicht, wie man das bisher annahm, ein Kobaltoammonsalz der kobaltischwefligen Säure darstellt. Wird diese Substanz mit 7 proc. Ammoniak gekocht, so resultirt eine röthlichbraune Lösung, aus der sich beim Erkalten braune, langgestreckte, an beiden Enden zugespitzte Platten abscheiden. Dieselben entsprechen der Formel $Co(NH_3)_4(SO_3)SO_3NH_4$ und sind nach Werner's Nomenclatur als *Sulfitotetraminkobaltiammonsulfit* zu betrachten. In diesem Körper ist der Complex $Co(NH_3)_4SO_3$ gegen Angriffe sehr beständig, die Gruppe SO_3NH_4 hingegen reactionsfähig. Sie kann entweder vollständig durch die Rhodan-, Hydroxyl- und indirect durch die Cyangruppe ausgetauscht werden, auch ist das Ammonium durch Natrium ersetzbar. Behandelt man z. B. die Verbindung $Co(NH_3)_4(SO_3)_2NH_4$ mehrere Stunden mit wässeriger Rhodanammonlösung bei 40°, so ergiebt sich eine rothbraune Lösung, aus der Alkohol dünne, bronzeglänzende Krystallblätter fällt, die der Formel $Co(NH_3)_4(SO_3)CNS + 2H_2O$ entsprechen und als *Sulfitoaquotetraminkobaltirhodanid* zu bezeichnen sind. In dieser Verbindung scheint ein Wassermolekül eine andere Rolle zu spielen als das zweite. Das erste H_2O läfst sich ohne Farbenveränderung entziehen, nicht so das zweite. Beim Schütteln mit Silberoxyd und Wasser liefert das Rhodanid unter Ersatz des Rhodans gegen Hydroxyl das *Sulfitoaquotetraminkobaltihydroxyd*, $[Co(NH_3)_4H_2O]SO_3.OH + 2H_2O$, welches aus der röthlichen Lösung durch Alkohol zunächst als amorpher, bald jedoch krystallinisch werdender, röthlichgelber

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 16, 377—397.

Körper gefällt wird. Digerirt man das Rhodanderivat mit verdünnter Cyankaliumlösung, so wird Rhodan durch Cyan verdrängt, und es entsteht *Sulfitoaquotetraminkobalticyanid*, $[Co(NH_3)_4H_2O]SO_3 . CN + H_2O$. Leichter erhält man das Cyanid aus dem weiter unten angeführten $[Co(NH_3)_5H_2O]3(SO_3) + H_2O$. Fügt man zu der frisch bereiteten ammoniakalischen Lösung von $Co(NH_3)_4(SO_3)_2NH_4$ Kupferchlorid, so resultiren kleine, grüne Krystalle von der Zusammensetzung $Co_2Cu(SO_3)_3(NH_3)_5 . H_2O$, die nicht näher untersucht sind. Neben dem Tetraminkobaltiammonsulfit, $Co(NH_3)_4 . SO_3 . SO_3NH_4$, erhielten Verfasser sehr oft das *Aquopentaminkobaltisulfit*, $[Co(NH_3)_5H_2O](SO_3)_3 + H_2O$. Dasselbe entsteht auch aus dem Tetramin durch mehrwöchentliches Digeriren mit einer ammoniakalischen Lösung von Ammonsulfit bei etwa 30°, sowie neben dem Aquotetraminkobaltiammonsulfit, wenn man Carbonatotetraminkobaltichlorid mehrere Tage mit ammoniakalischem Ammonsulfit digerirt. Das Aquopentaminkobaltisulfit bildet bronzeglänzende, bräunlichgelbe, sechsseitige Platten. Leicht zu erhalten ist die *Verbindung* $[Co_2(NH_3)_9H_2O]3SO_3 + 2H_2O$, wenn man eine ammoniakalische Kobaltacetatlösung an der Luft zwei bis drei Tage stehen läfst und in die violettrothe Flüssigkeit dann nur so lange SO_2 einleitet, dafs die Lösung noch alkalisch bleibt. Der gelbbraune Niederschlag wird hierauf mit Ammoniakwasser gekocht und werden die aus dem braunen Filtrat abgeschiedenen Krystalle nochmals aus 3 proc. Ammoniakwasser umkrystallisirt. Mit 15 proc. wässeriger Rhodanammonlösung erhält man aus den beiden zuletzt erwähnten Verbindungen das oben genannte Rhodanid, $[Co(NH_3)_4H_2O]SO_3 . CSN + H_2O$, mit Cyankaliumlösung das oben angeführte Cyanid, $[Co(NH_3)_4 . H_2O]SO_3CN + H_2O$. Das Cyanid giebt bei dem Lösen mit rauchender Salzsäure und Stehenlassen der Lösung das *Cyanoaquotetraminkobaltchlorid*, $[Co(NH_3)_4H_2O]CNCl_2$. In diesem Chlorcyanderivat besitzen nur die beiden Chloratome, nicht aber die (CN)-Gruppe die für den Ionenzustand charakteristische Fällbarkeit mit Silbernitrat. Natriumnitritlösung verwandelt den Körper $[Co_2(NH_3)_9 . H_2O](SO_3)_3 + 2H_2O$ nach Zusatz von Chlorammon oder von etwas Essigsäure in ca. 24 Stunden in ein gelbes Krystallpulver, das *Nitritosulfitokobalttetramin*, $Co(NH_3)_4SO_3NO_2$, darstellt. Wird Carbonatotetraminchlorid, $Co(NH_3)_4CO_3Cl$, mehrere Tage mit ammoniakalischem Ammonsulfit digerirt, so resultiren neben Aquopentaminkobaltisulfit braune Prismen von der Formel $[Co(NH_3)_4H_2O]SO_3 . SO_3NH_4 + 2H_2O$. *Sulfitotetraminkobaltinatriumsulfit*, $Co(NH_3)_4SO_3 . SO_3Na + 2H_2O$, entsteht aus Carbonatotetraminchlorid durch 24 stündiges

Digeriren mit einer ammoniakalischen Natriumbisulfitlösung als glänzendes, gelbbraunes Krystallpulver. Wird die Verbindung $[Co_2(NH_3)_9H_2O](SO_3) + 2H_2O$ mehrere Tage mit ammoniakalischer Natriumbisulfitlösung behandelt, so erhält man Tetraminkobaltinatriumsulfit, $Co(NH_3)_4SO_3 . SO_3Na + H_2O$, in prächtig rothgoldgelben Platten. Erhitzt man Carbonatotetraminchlorid oder $Co(NH_3)_4SO_3SO_3NH_4$ mit ammoniakalischer Natriumsulfitlösung zum Kochen, so wird *Sulfitodiaquotriaminkobaltinatriumsulfit*, $[Co(NH_3)_3 . 2H_2O](SO_3)SO_3Na' + 5H_2O$, gebildet. Dasselbe besteht aus gelben, rhomboëdrischen Krystallen. Die Verbindung $[Co(NH_3)_3 . 2H_2O]SO_3 . SO_3Na + 2H_2O$ bildet sich, wenn die saure Schwefeldioxydfällung $Co_2(SO_3)_3(NH_3)_2 + 5H_2O$ bei gewöhnlicher Temperatur mit ammoniakalischer Natriumbisulfitlösung behandelt wird. Goldgelbe, glänzende Blätter. *Tr.*

S. M. Jörgensen. Zur Constitution der Kobalt-, Chrom- und Rhodiumbasen. X. Mittheilung. Ueber anhydrobasische Tetramindiaquodiaminkobaltsalze [1]). — Die erwähnten Salze zeigen eine grofse Aehnlichkeit mit den vom Verfasser schon früher beschriebenen Rhodosochromsalzen [2]). Sie zeigen eine analoge Zusammensetzung, weisen allerdings in der Constitution einen geringen Unterschied auf. Angeführt ist zunächst das *basische Diaquotetraminkobaltsulfat*, $Co(NH_3)_4 . (OH_2)_2OH . SO_4$, welches man durch Einwirkung von normalem Ammoniak auf Chloro-aquotetraminsulfit bezw. Diaquotetraminkobaltsulfat erhält. Dasselbe bildet rothe, glänzende Krystalle, die bei 100° ein Anhydrosalz von der Formel $[SO_4(NH_3)_4OH_2 . Co]_2O$ liefern. Dieses entwässerte Salz nimmt 1 Mol. Wasser wieder auf und geht dann in Hydroxylo-aquotetraminsulfat, $Co(NH_3)_4(OH_2)(OH) . SO_4$, über. Das nicht erhitzte Salz löst sich in Wasser mit rother Farbe, es scheidet diese allmählich braunviolett werdende Lösung schwarzbraune, hexagonale Tafeln von anhydrobasischem Tetramin-diaquodiaminkobaltsulfat ab, die Flüssigkeit wird stark alkalisch, indem ein Achtel des Ammoniaks des Salzes frei wird. *Anhydrobasische Tetramin-diaquodiaminkobaltsalze.* Das *Chlorid*,

$$\left.\begin{matrix} Cl(NH_3)_2(OH_2)_2 \\ OH \end{matrix}\right> Co . O . Co \left< \begin{matrix} (NH_3)_4Cl \\ Cl. \end{matrix}\right.$$

Aus Chloro-aquotetraminchlorid (10 g) und Ammoniak (80 ccm) und Wasser (120 ccm) bereitet. Die Lösung bleibt 24 Stunden in einer verschlossenen Flasche stehen und wird nach und nach

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 16, 184—197. — [2]) J. pr. Chem. [2] 45, 260; JB. f. 1892, S. 765.

mit 400 ccm Weingeist (95 Proc.) versetzt. Das Chlorid bildet dunkelbraunviolette hexagonale Täfelchen; mit verdünnter Salzsäure erhitzt entwickelt es Chlor. Dafs nur das eine Kobaltatom des Salzes als Rest von Chloro-aquotetraminchlorid vorhanden ist, zeigt die Bildung von Chloro-aquotetraminchlorid beim Erhitzen des obigen Chlorides mit einem Gemenge von 2 Vol. concentrirtem $HCl + 1$ Vol. H_2O. Gleichzeitig geht bei dieser Spaltung $CoCl_2$ in Lösung. Das *Sulfat*,

$$SO_4\left[{}^{OH}_{(NH_3)_2(OH_2)_2}{>}Co.O.Co{<}^{OH_2}_{(NH_3)_4}.SO_4\right]_2,$$

läfst sich darstellen aus Chloro-aquotetraminsulfat mit Ammoniak oder Natronlauge, ferner aus dem Chlorid und Ammoniumsulfat (1:5) und aus Diaquotetraminsulfat (s. oben). Das lufttrockene Salz enthält 5 Mol. Wasser. Das *Nitrat*, $R(NO_3)_3$, entsteht auf Zusatz von verdünnter Salpetersäure zu der kalten, wässerigen Lösung des Chlorides und bildet graubraune Krystallnadeln. Das *Dithionat*, $R_2.3S_2O_6.2H_2O$, erhält man aus dem Chlorid und Natriumdithionat als chokoladenbraunen, krystallinischen Niederschlag. *Chloroplatinat*, $R_2.3PtCl_6.2H_2O$. Graue Krystalle. *Fluorsilicat*, $R_2.3SiF_6.2H_2O$. Braune, rhombische Tafeln. *Tr.*

S. M. Jörgensen. Zur Darstellung der Kobaltammoniaksalze [1]). — Verfasser giebt eine Zusammenstellung der ergiebigsten und bequemsten Darstellungsmethoden für eine Reihe von Kobaltammoniaksalzen. Da diese Arbeit nur die in der Literatur zerstreuten Methoden zusammenfafst, so möge auf eine detaillirte Beschreibung an dieser Stelle verzichtet sein und nachstehend nur kurz ein Verzeichnifs der vom Verfasser bei dieser Uebersicht berücksichtigten Salze hier Platz finden. *Hexaminkobaltsalze* (Luteokobaltsalze). Beschrieben sind Chlorid, Nitrat, Sulfat, saures Sulfat, $Co(NH_3)_6.SO_4.SO_4H$, Sulfat-Persulfat, $[Co(NH_3)_6]_2(SO_4)_2.S_2O_8$. *Aquopentaminkobaltsalze* (Roseokobaltsalze). Oxalat, Nitrat, Sulfat. Von den *Chloropentaminkobaltsalzen* ist das Chlorid, von den *Bromopentaminkobaltsalzen* das Bromid, von den *Nitratopentaminkobaltsalzen* das Nitrat angeführt. *Nitropentaminkobaltsalze* (Xanthokobaltsalze). Beschrieben sind Chlorid, Nitrat, Sulfat. Von den *Nitritopentaminkobaltsalzen* ist das Chlorid, von den *Sulfatopentaminkobaltsalzen* das saure Sulfat, von den *Oxalatopentaminkobaltsalzen* das saure Sulfat erwähnt. Als *Chloroaquotetraminkobaltsalze* sind genannt das Chlorid, Chloronitrat, $ClCo(NH_3)_4(OH_2)(NO_3)_2$, und das Chlorosulfat.

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 17, 455—479.

Nitroaquotetraminkobaltsalze (Aquoxanthokobaltsalze), Chlorid und Nitrat. *Diaquotetraminkobaltsalze*, Sulfat, basisches Sulfat und Chlorid. *Dichlorotetraminkobaltsalze* (Praseokobaltsalze), saures Sulfat und Chlorid. *Chloronitrotetraminkobaltchlorid* und *Chloronitrotetraminkobaltchlorid-dinitrodiaminkobaltchlorid.* Von den *Dinitrotetraminkobaltsalzen* (Croceokobaltsalzen) sind berücksichtigt Chlorid, Nitrat und Sulfat, von den *Flaveokobaltsalzen* das Nitrat und das Kalium-Flavokobaltnitrat, $(NO_2)_2Co(NH_3)_4(NO_3)_2K$. Als *Carbonatotetraminkobaltsalze* sind Chlorid, Nitrat und Sulfat, von den *Oxalatotetraminsalzen* das Chlorid angeführt. Als *Dinitrotriaminkobaltsalze* werden das Nitrit und Chlorid, als *Dichloro-aquotriaminkobaltsalze* (Dichrokobaltsalze) Chlorid und saures Sulfat erwähnt. Zum Schlufs wird die Darstellung des *Ammonium-diaminkobaltnitrits* beschrieben und der *Dinitrodiaminkobaltoxalate*, sowie der *anhydrobasischen Tetramin-diaquodiaminkobaltsalze* Erwähnung gethan. *Tr.*

S. M. Jörgensen. Zur Darstellung der Kobaltammoniaksalze[1]). — *Hexaminchlorid*, das bei der Darstellung immer mit Chloropentaminchlorid verunreinigt wird, läfst sich von letzterem befreien, wenn man es aus möglichst wenig heifsem, 5proc. Ammoniakwasser umkrystallisirt. *Chloropentaminchlorid.* Auch dieses Präparat ist immer verunreinigt, und zwar mit geringen Mengen von Hexaminchlorid. Fast nahezu frei von dieser Verunreinigung läfst sich das Chlorid erhalten, wenn man 20 g rohes Salz in 250 ccm 2proc. Ammoniakwasser löst und das Filtrat mit 100 ccm einer 4proc. Natriumpyrophosphatlösung, sowie dann mit 700 ccm concentrirtem Ammoniak versetzt. Nach gutem Umrühren und zweitägigem Stehen filtrirt man vom Natriumhexaminpyrophosphat ab und setzt das Aquopentaminsalz im Filtrat durch Uebersättigen mit starker Salzsäure und einstündiges Erwärmen im Wasserbade um in Chloropentaminchlorid. Nach dem Erkalten wird das abgeschiedene Salz mit Salzsäure salmiakfrei und mit Weingeist säurefrei gewaschen. *Tr.*

Arthur Rosenheim und Ivan Koppel. Ueber Kobaltoxydnitrite und einige Kobaltnitrocyanverbindungen[2]). — Das von Fischer entdeckte und von verschiedenen anderen Forschern (Saint Erve, Stromeyer, Erdmann, Sadtler) untersuchte Kaliumkobaltnitrit, sowie andere Doppelnitrite sind von Verfassern zum Gegenstand einer neuen Experimentaluntersuchung gemacht worden. Zur Bestimmung der salpetrigen Säure in genanntem Salze be-

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 19, 78—80. — [2]) Daselbst 17, 35—72.

nutzten Verfasser eine Modification eines von Frankland herrührenden Verfahrens, das in der Einwirkung von Harnstoff auf Nitrite beruht: $Co(NH_2)_2 + N_2O_3 = CO_2 + 2N_2 + 2H_2O$. Die Zersetzung wurde in einem Kolben im Kohlensäurestrome durch Hinzufügen von einigen Cubikcentimetern concentrirter Harnstofflösung, sowie ca. 20 ccm verdünnter Schwefelsäure bei Anwendung von 0,2 bis 0,4 g Substanz bewerkstelligt. Dieselbe Methode diente gleichzeitig zur Bestimmung der Oxydationsstufe des Kobalts. In saurer Lösung setzen sich die salpetrige Säure und das Kobaltoxyd nach folgenden Gleichungen um:

$$2K_3Co(NO_2)_6 + 6H_2SO_4 = Co_2(SO_4)_3 + 3K_2SO_4 + 12HNO_2,$$
$$Co_2(SO_4)_3 + 12HNO_2 + H_2O = 2CoSO_4 + H_2SO_4 + HNO_3 + 11HNO_2.$$

Die Harnstoffmethode zeigt nämlich nur einen Theil des Gesammtstickstoffs an, da die gebildete Salpetersäure mit dem Harnstoff nicht in Reaction tritt. Jedes nach der Harnstoffmethode nicht angezeigte Molekül N_2O_3 mufs aber 2 Atomen activen Sauerstoffs entsprechen; aus diesem Verhältnifs des activen Sauerstoffs zur Kobaltmenge ergab sich dann durch Berechnung die Oxydationsstufe. Es zeigte sich, dafs alle untersuchten Doppelnitrite Verbindungen von Co_2O_3 waren. Zur Darstellung der Kobaldoxydnitrite liefsen Verfasser auf reines Kobaltcarbonat, das in wenig Wasser suspendirt war, bei Anwesenheit der berechneten Menge des Carbonates, Oxydes, Hydroxydes oder Nitrites des in das Salz einzuführenden Metalls Salpetrigsäuregas einwirken. I. *Verbindungen von der Formel* $3R_2O . Co_2O_3 . 6N_2O_3$. Aufser dem schon oft untersuchten Kaliumsalze, sowie dem Rubidium- und Cäsiumsalze, die alle absolut rein, tief gelb gefärbt erhalten wurden, sind ferner dargestellt und untersucht worden die folgenden Salze: *Natriumkobaltinitrit*, $3Na_2O . Co_2O_3 . 6N_2O_3 + xH_2O$. Mikrokrystallinisches, leichtes, rein gelbes Pulver, das noch ein Natriumkobaltnitrit von anderer Zusammensetzung beigemengt enthält. Ein von Kahlbaum-Berlin stammendes Handelspräparat entsprach der Formel $3Na_2O . Co_2O_3 . 6N_2O_3 + 5^1/_2 H_2O$. *Ammoniumkobaltinitrit*, $3(NH_4)_2O . Co_2O_3 . 6N_2O_3 + 1^1/_2 H_2O$. Zartes, gelbbraunes Pulver. *Gelbes Baryumkobaltinitrit*, $3BaO . Co_2O_3 . 6N_2O_3 + 14H_2O$. Gelbes bis gelbbraunes mikrokrystallinisches Pulver, das nicht so stabil ist, wie die Alkalisalze. *Bleikobaltinitrit*, $3PbO Co_2O_3 . 6N_2O_3 + 12H_2O$, bildet eine gelbe und eine rothe Modification, erstere stellt ein gelbes, undeutlich krystallinisches Pulver, letztere rothe, gut ausgebildete Würfel dar. II. *Verbindungen von der Formel* $2R_2O . Co_2O_3 . 4N_2O_3$. Neben den gelben Verbindungen bilden sich zuweilen auch rothe Verbindungen, bei deren Reindarstellung man auf Schwierigkeiten

stöfst. So war das rothe Natriumkobaltnitrit nicht rein zu erhalten. Das *rothe Baryumsalz*, $2\,BaO\,.\,Co_2O_3\,.\,4\,N_2O_3 + 10\,H_2O$, bildet schöne, lange, granatrothe Krystalle und ist meist mit etwas des gelben Salzes verunreinigt. *Rothes Strontiumsalz*, $2\,SrO\,.\,Co_2O_3\,.\,4\,N_2O_3 + 11\,H_2O$. Granatrothe Kryställchen, die entstehen, wenn man 1 Mol. Kobaltcarbonat und 1 Mol. Strontiumcarbonat mit N_2O_3 bis zur Lösung behandelt und die Lösung dann wochenlang über Schwefelsäure aufbewahrt. III. *Verbindungen von der Formel* $2\,R''O\,.\,Co_2O_3\,.\,3\,N_2O_3 + x\,H_2O$. *Zinkkobaltinitrit*, $2\,ZnO\,.\,Co_2O_3\,.\,3\,N_2O_3 + 11\,H_2O$. Erhalten durch Einwirkung von N_2O_3 auf ein Gemisch von Kobaltcarbonat und Zinkoxyd und langsames Verdunstenlassen der erhaltenen verdünnten, rothbraunen Lösung, bildet dasselbe tiefrothe, fast schwarze Krystalle. *Silberkobaltinitrit*, $2\,Ag_2O\,.\,Co_2O_3\,.\,3\,N_2O_3 + 3\,H_2O$, entsteht durch Zusatz von Silbernitrat zur concentrirten Lösung des Zinksalzes und stellt eine graubraun gefärbte, mikrokrystallinische Verbindung dar. *Kobaltokobaltinitrit*. Zuweilen bildet sich bei der freiwilligen Oxydation des rothen Baryumkobaltnitrits ein baryumfreies, in absolutem Alkohol ziemlich lösliches Product, welches ein sehr basisches Kobaltinitrit darstellt. Leitet man N_2O_3 in eine Suspension von Kobaltcarbonat, so resultirt eine rothbraune Lösung, die beim Verdunsten fast schwarze Kryställchen von der Formel $2\,CoO\,.\,Co_2O_3\,.\,3\,N_2O_3 + Co(NO_3)_2 + 14\,H_2O$ absetzt, die bisweilen mit hellroth gefärbtem Kobaltnitrat verunreinigt sind. Was die Kobaltidoppelnitrite betrifft, so liegen in ihnen „complexe Verbindungen“ vor, für welche man unter Zuhülfenahme der dreibasischen salpetrigen Säure folgende Constitutionsformeln aufstellen kann:

$$Co\equiv\left(ON<{}^{O}_{O}>NOR'\right)_3 \qquad \overset{OH}{\diagup}\!\!\!Co=\left(ON<{}^{O}_{O}>N-OR'\right)_2 \qquad Co\begin{cases}ON<{}^{O}_{O}\\ ON<{}^{O}_{O}\\ ON<{}^{O}_{O}\end{cases}\!\!>R''.$$

I. II. III.

Versuche, die Kobaltinitrite in die Kobaltamine überzuführen, verliefen resultatlos, bei vorsichtiger Reduction entstand nur Diaminnitrit, zuweilen auch Kobaltitriaminnitrit, $Co(NH_3)_3(NO_2)_3$. *Kobaltnitrocyanverbindungen.* Dieselben wurden erhalten durch Einwirkung von Cyaniden auf Doppelkobaltnitrite, sowie durch Behandlung von Kobaltcyankalium mit salpetriger Säure. Aus Cyankali und Kaliumkobaltihexanitrit entstand Kobaltikaliumcyanid und eine geringe Menge eines nicht untersuchten Productes. Wurde eine concentrirte Lösung des rothen Natriumkobaltitetranitrits mit festem Cyannatrium versetzt, so schieden sich nach

einiger Zeit braungraue, verfilzte Nadeln von der Formel $Na_6Co_4(NO_2)(CN)_{10} + 11 H_2O$ ab, die beim Erhitzen explodirten. Geht man anstatt von Cyannatriuum von Cyankalium aus, so gelangt man zu einem nicht einheitlichen Körper. Bei der Untersuchung der Einwirkung von salpetriger Säure auf eine Lösung des festen Kobaltocyankalis in eiskaltem Wasser erhielten Verfasser nach dem Ausfällen mit absolutem Alkohol ein schwarzrothes, sehr schweres Oel, das zu einer krystallinischen Masse erstarrte und der Formel $K_4Co_2(CN)_9NO_2 + 3 H_2O$ entsprach. Die wässerige Lösung dieses Salzes giebt mit Silbernitrat das *Nitrocyankobaltsilber*, $Ag_5Co_2(CN)_{10}NO_2 + 6 H_2O$. *Tr.*

Mangan.

Carl Schwarz und Albert Weishut. Verfahren zur Gewinnung von Ferromangan oder Kupfermangan aus geschwefelten Eisen- oder Kupfererzen. [D. R.-P. Nr. 95443[1]).] — Die Erze werden geröstet und dann mit Salzsäure ausgelaugt. Die den gesammten Eisen- bezw. Kupfergehalt der Erze enthaltenden Laugen werden sodann mit den aus der Chlorfabrikation stammenden geklärten, sauren Manganlaugen versetzt, mit Kreide abgesättigt und die Metalle durch gelöschten Kalk als Hydroxyde gefällt. Nach Abfliefsen der Chlorcalciumlauge wird das verbleibende Gemenge von Eisen- bezw. Kupfer- und Manganhydrat unter Zusatz von Kohlenstoff zu Ferromangan bezw. Kupfermangan verarbeitet. *Op.*

F. A. Gooch und Martha Austin. Die Bestimmung des Mangans als Sulfat und als Oxyd[2]). — Durch Rose[3]) ist das Verfahren, das Mangan als wasserfreies Sulfat zu bestimmen, als unrichtig bezeichnet worden. Obgleich nun Volhard[4]) später gezeigt hat, dafs unter Einhaltung gewisser Vorschriften diese Methode brauchbare Resultate liefert, hat dieselbe doch keine Aufnahme wieder gefunden. Verfasser zeigen nun durch ihre Versuche, dafs dieses aufser Anwendung gekommene Verfahren sowohl einfach als auch sehr exact ist. Das Erhitzen erfolgte, nachdem das Mangansalz nach Zusatz von Schwefelsäure auf dem Wasserbade eingedunstet war, in einem Platintiegel, der mittelst eines Porcellandreieckes in einen gröfseren Porcellantiegel eingesetzt war, so dafs letzterer als Mantel diente. Man erhitzt den

[1]) Patentbl. 19, 149. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 17, 264—271; Sill. Am. J. [4] 5, 209—214. — [3]) Ann. Phys. 110, 125. — [4]) Ann. Chem. 198, 328; JB. f. 1879, S. 1048.

Porcellantiegel über einer Bunsenflamme zur Rothgluth. Verfasser weisen nun ferner in ihrer Abhandlung darauf hin, dafs auch die Bestimmung des Mangans als Mn_3O_4 in Verruf gekommen sei, und zeigen, dafs, wenn während des Glühens die zur Darstellung dieses Oxydes günstigen Bedingungen, d. h. ein niedriger Sauerstoffgehalt in der umgebenden Luft, eingehalten werden können, es nicht unmöglich ist, hinreichend genaue Resultate zu erzielen. Befeuchtet man das geglühte Oxyd mit Salpetersäure und glüht dann nochmals, so gelangt man, wenn obige Methode des Glühens eingehalten wird, zu besseren Resultaten, doch dürfte immerhin die Ueberführung des Mangans in Sulfat vorzuziehen sein. *Tr.*

F. A. Gooch und Martha Austin. Ueber den Oxydationszustand des Mangans beim Ausfällen nach dem Chloratverfahren[1]. — Zunächst haben die Verfasser festgestellt, dafs, wenn man ein von Chloriden und Sulfaten freies Manganosalz nach dem Lösen mit starker Salpetersäure mit Natriumchlorat [Hannay[2]) hatte Kaliumchlorat vorgeschlagen] fünf Minuten kocht, alles Mangan gefällt wird. Anhaltendes Kochen hatte einen Verlust an Mangan (0,0010 bis 0,0030 g) zur Folge. Um nun die Frage nach der Oxydationsstufe dieses Manganniederschlages zu entscheiden, wurden erst Vorversuche angestellt. Als Manganverbindung von bekanntem Oxydationsvermögen diente eine sorgfältig durch Asbest filtrirte Kaliumpermanganatlösung, deren Gehalt durch Titration mit Ammoniumoxalat bestimmt wurde. Eine bestimmte Menge dieser Lösung wurde mit einer Lösung von reinem Manganosulfat behandelt, wodurch ein Oxydhydrat entstand, das vermuthlich der Oxydationsstufe des Dioxydes sehr nahe kam, auf jeden Fall aber die dem Permanganat eigene Menge disponiblen Sauerstoffs enthielt. In der einen Versuchsreihe wurde der Niederschlag mit Jodkalium und Weinsäure gelöst und aus der Menge des durch Titration mit diesem Sulfat berechneten Jods das Gewicht des Mangandioxydes berechnet, welches es freimachen würde. Durch Vergleich dieses Werthes mit der Menge des Dioxydes, die gemäfs der Theorie durch Umsetzung des bekannten Permanganates und des Sulfates gefällt wird (2 Mol. $KMnO_4$ — 5 Mol. hydr. MnO_2), ergab sich ein für die Praxis nur geringer Unterschied. Bei einer zweiten Versuchsreihe wurde das gefällte Oxyd mit überschüssiger arseniger Säure und Schwefelsäure in der Wärme

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **17**, 253—263; Sill. Am. J. [4] 5, 260—268. — [2]) Chem. Soc. J. **23**, 269.

gelöst, zu der Flüssigkeit Weinsäure gegeben, die Säure mit saurem Kaliumcarbonat neutralisirt und die arsenige Säure mit Jodlösung titrirt. Auch in diesem Falle waren die Resultate befriedigend. Ist nun das Mangan neben Eisen zu bestimmen, so mufs eine Trennung vom Eisen stattfinden, und hierzu eignet sich am besten die Chloratmethode. Hierbei zeigte sich jedoch, dafs die auf diese Weise erhaltene Oxydationsstufe des Mangans nicht dem Dioxyd entspricht. Der durchschnittliche Fehler beträgt mehr als 2 Proc. Will man daher zur Abscheidung des Mangans das Chloratverfahren benutzen, so ist es nöthig, das Mangan in eine bestimmte Oxydationsstufe zu verwandeln. Dieses erreichten die Verfasser, indem sie die Beobachtung von Wright und Menke[1]) verwertheten, wonach eine im Ueberschufs vorhandene verdünnte Permanganatlösung bei Anwesenheit von Zinksulfat bei 80° und unter gutem Mischen auf Mangansulfat einwirkend, ein Oxyd liefert, welches den Sauerstoff genau wie beim Dioxyd enthält. Drei Fünftel des Mangans in einem solchen Niederschlage zeigen die in dem ursprünglichen Mangansalz enthaltene Menge des Elementes an. Löst man nun das nach der Chloratmethode abgeschiedene Oxyd in wenig Salzsäure, führt das Chlorid in Sulfat über, neutralisirt fast mit Kaliumcarbonat, fügt Zinksulfat und eine sorgfältig und frisch filtrirte Permanganatlösung hinzu, erhitzt auf 80° und setzt etwas mehr $HKCO_3$ hinzu, als nöthig ist, um den Rest der anwesenden Säure zu neutralisiren, so entspricht das gefällte Oxyd der Formel MnO_2, wie entsprechende Titrationen nach den beiden oben erwähnten Methoden zeigen. Das nach der Chloratmethode gefällte Oxyd ist also kein Dioxyd, kann aber nachträglich in ein solches übergeführt werden. *Tr.*

Martha Austin. Ueber die Bestimmung von Mangan als Carbonat[2]). — Die Abscheidung des Mangans als Carbonat mittelst Natrium- oder Kaliumcarbonat ist unzweckmäfsig, da das Carbonat schwer vom Alkali zu befreien ist. Es ist aber durch Guyard[3]) gezeigt worden, dafs man Mangan auch bei Anwesenheit von Chlorammon mittelst Ammoniumcarbonat vollkommen als Mangancarbonat abscheiden könne, doch giebt Guyard hierfür keine Belege. Durch die Arbeit der Verfasserin wird nun ein analytischer Beleg dafür erbracht, dafs die Guyard'sche Methode eine vollkommene Abscheidung des Mangans ermöglicht, jedoch mufs die Fällung bei Anwesenheit von viel Chlorammon

[1]) Chem. Soc. J. 37, 36; JB. f. 1880, S. 316. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 17, 272—275; Sill. Am. J. [4] 5, 382—384. — [3]) Chem. News 26, 37.

erfolgen. Bei dem Filtriren und Auswaschen des Niederschlages ist fernerhin grofse Sorgfalt zu verwenden und das Wägen als Sulfat vorzuziehen. *Tr.*

F. A. Gooch und Martha Austin. Die Bestimmung des Mangans als Pyrophosphat[1]). — Wird Manganosalz in der Kälte mit einem Ueberschusse von Manganophosphat gefällt, so erhält man, wie Heintz[2]) nachgewiesen hat, Trimanganphosphat, $Mn_3P_2O_8$. Derselbe Niederschlag entsteht auch, wenn man Mangansalz mit Phosphorsalz bei Anwesenheit von Chlorammon und wenig überschüssigem Ammoniak behandelt. Durch Kochen oder längeres Stehen kann man nun eine mehr oder weniger vollständige Ueberführung des Manganphosphats in Ammoniummanganphosphat erzielen. Verfasser haben versucht, die Bedingungen zu ermitteln, unter denen diese Umwandlung am besten und vollständigsten erfolgt. Es wurden zunächst die Reactionsbedingungen studirt, bei denen Chlorammon die Umwandlung des durch Alkaliphosphat gefällten Niederschlages in das Ammonmanganphosphat bewirkt. Aus den verschiedenen Versuchsreihen, für welche Beleganalysen beigefügt sind, ergiebt sich, dafs man bei der Bestimmung des Mangans als Phosphat die besten Analysenresultate erzielt, wenn man die Fällung in der Kälte in Anwesenheit eines nur geringen Ueberschusses von freiem Ammoniak, aber so grofsen Mengen von Chlorammon vornimmt, dafs eine möglichst schnelle Umwandlung des Niederschlages in die krystallinische Modification eintreten kann. Zu diesem Zwecke wurde die Lösung des Mangansalzes mit Phosphorsalz und einem grofsen Ueberschufs von Chlorammon versetzt, der entstandene Niederschlag in Salzsäure gelöst und durch sorgfältigen Zusatz von verdünntem Ammoniak in geringem, aber deutlichem Ueberschufs wieder ausgefällt. Man erhitzt dann das Reactionsgemisch nur so lange, bis der Niederschlag seideglänzend und krystallinisch geworden, läfst dann eine halbe Stunde stehen und abkühlen, filtrirt, glüht und wägt als $Mn_2P_2O_7$. Für die Analysenmethode ist zu beachten, dafs man die schwach saure Mangansalzlösung, die bei einem Volumen von 200 ccm nicht mehr als das zur Bildung von 0,5 g $Mn_2P_2O_7$ nöthige Mangan sowie 20 g NH_4Cl und 5 bis 10 ccm einer kaltgesättigten Phosphorsalzlösung enthalten soll, mit verdünntem Ammoniak bis zum Eintreten eines geringen Ueberschusses vorsichtig versetzt und dann, wie eben erwähnt, erhitzt. *Tr.*

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **18**, 339—351; Sill. Am. J. [4] **6**, 233—240. — [2]) Pogg. Ann. 76, 449.

P. Pichard. Rasche Prüfung und Bestimmung des Mangans in Pflanzen und vegetabilischen Erden nach einer colorimetrischen Methode [1]). — Die getrockneten, eingeäscherten Substanzen, 0,5 bis 1 g, werden mit 2 Thln. Alkalicarbonat geschmolzen, dann macht man die glasige Schmelze mit salpetersäurehaltigem Wasser los, bringt das Ganze in ein Probirrohr, fügt 0,5 g Mennige oder Bleisuperoxyd hinzu, dann 4 ccm Wasser und 2 ccm reine Salpetersäure und erhitzt schliefslich, bis das Flüssigkeitsvolumen auf die Hälfte reducirt ist. Nach Absetzen der festen Stoffe mufs die überstehende Flüssigkeit bei Anwesenheit von Mangan rosa gefärbt erscheinen. Die Bestimmung des Mangans besteht in der Ueberführung des letzteren in Kaliumpermanganat und Vergleich der rothen Färbung der Lösung mit einer Lösung von bekanntem Gehalt. *Tr.*

P. Pichard. Beitrag zur Untersuchung des Mangans in den Mineralien, Pflanzen und Thieren [2]). — Verfasser hat die oben beschriebene Methode zur Prüfung auf Mangan auf eine gewisse Anzahl von Erden, Pflanzen und Producten des Thierreiches angewendet. Die Erden wurden zur Untersuchung getrocknet, gepulvert und verascht, die Pflanzenstoffe gewaschen, getrocknet, von erdigen Partikeln befreit, zerschnitten und verascht, während bei den thierischen Producten nach dem Waschen und der Beseitigung von pflanzlichen und mineralischen Stoffen erst die Einäscherung stattfand. Aus dem Resumé dieser Arbeit ergiebt sich, dafs Mangan sich in allen drei Reichen der Natur allgemein verbreitet findet. Der Seesand, welcher von silicathaltigen Felsen stammt, enthält bemerkenswerth viel, auch gewisse Meeralgen enthalten viel davon. Reich an Mangan sind gewisse Champignons, Moose, Farnkraut, Coniferen, Gramineen, Leguminosen, Rosaceen, Cruciferen, Umbelliferen u. s. w., und scheint es sich in den Blättern und den jungen Trieben zu concentriren. In den thierischen Producten ist das Mangan im Verhältnifs in geringerer Menge enthalten als in den Pflanzen. *Tr.*

Friedrich Kaeppel. Zur quantitativen Bestimmung des Mangans und Trennung des Eisens von Mangan durch Elektrolyse [3]). — Die Versuche des Verfassers bezweckten, eine Methode ausfindig zu machen, die gestattet, gröfsere Mengen Mangan als Superoxyd abzuscheiden und die Niederschläge festhaftender, als dies bei Anwendung der bisher gebräuchlichen Methode war, zu

[1]) Compt. rend. 126, 550. — [2]) Daselbst, S. 1882—1885. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. 16, 267—283.

erhalten. Ohne Erfolg waren die Versuche des Verfassers, bei denen ein Zusatz von Acetaldehyd bezw. Ameisensäure zwar eine festhaftende Abscheidung hervorrief, andererseits jedoch eine quantitative Abscheidung nicht erzielen liefs. Günstiger verliefen die Versuche, bei denen Aceton der Manganlösung zugesetzt war. In einer mattirten Schale gelang es so, bis 1,6 g MnO_2 völlig festhaftend abzuscheiden. Als Stromquelle dienten Akkumulatoren und Cupronelemente von 4 bis 4,25 Volt und 0,7 bis 1,2 Amp. Bei Anwendung von 1,5 bis 10 g Aceton, je nach der Manganmenge unter Beobachtung einer constanten Temperatur (50 bis 55°), gelang es in 2 bis $5\frac{1}{2}$ Stunden ca. 0,15 bis 1,6 g Superoxyd abzuscheiden. Besondere Sorgfalt wurde auf constante Temperatur und Nachgiefsen der verdampfenden Flüssigkeit gelegt. Ist die Analyse vollendet, so wird ohne Stromunterbrechung ausgewaschen und das Mangansuperoxyd bei 150 bis 180° getrocknet. Auffallend ist entschieden, dafs aus essigsaurer Lösung nur geringe Mengen des Superoxydes (höchstens 0,05 g) in festhaftender Form sich abscheiden lassen, während Aceton, dessen günstige Wirkung ebenfalls der sich bildenden Essigsäure zugeschrieben werden mufs, sich so ganz anders verhält. Verfasser beschreibt schliefslich seine Versuche, die eine elektrolytische Trennung des Eisens und Mangans bezweckten, und gelangt hierbei zu einer Eisenbestimmung, die keine Beaufsichtigung benöthigt, einfach zu handhaben ist und befriedigende Resultate liefert. Zu der Eisen- und Manganlösung (1 bis 2 g Salzgemisch enthaltend) wurden 12 g pyrophosphorsaures Natrium und 5 g H_3PO_4 zugefügt und bei 30 bis 40° bei einer Stromstärke von 1,8 bis 2,5 Amp. und 4 Volt Spannung acht bis neun Stunden elektrolysirt. Die für Eisen gefundenen Resultate sind zufriedenstellend, jedoch gelingt es nicht, nach der Eisenabscheidung das Mangan noch elektrolytisch zu bestimmen. *Tr.*

Allen P. Ford und J. M. Bregowski. Anwendung von Flufssäure bei der Manganbestimmung in Eisen und Eisenerzen[1]. — Verfasser ist der Ansicht, dafs, obgleich man allgemein zur Bestimmung des Mangans in Eisen, Stahl, Ferromangan und Eisenerzen die Methode von Williams anwendet, dieselbe doch nicht ganz fehlerfrei sei. Er bedient sich nun, was auch schon von Blair für Gufseisen mit hohem Siliciumgehalt vorgeschlagen ist, der Flufssäure bei dieser Bestimmungsmethode. Er löst, wie üblich, das Eisen und fällt das Mangan mit chlorsaurem Kalium.

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 20, 504—506.

Ist die Fällung des Mangans erfolgt, so giebt er einige Tropfen Flufssäure (die Menge richtet sich nach dem Kieselsäuregehalt) hinzu und erhitzt, bis die Flufssäure verflüchtigt ist. Alsdann wird noch etwas chlorsaures Kalium (ca. 1 g) hinzugefügt und die Lösung von Neuem erhitzt. Die Lösung läfst sich rasch filtriren; auch löst sich dann das fein schlammige Mangandioxyd viel leichter in Ferrosulfatlösung, und der Graphitkohlenstoff wird fast völlig oxydirt. Bei Eisenerzen läfst sich, was nach der alten Methode nicht der Fall war, das Mangandioxyd bei Anwendung von Flufssäure und Kaliumchlorat sofort quantitativ abscheiden. Bei diesem Verfahren werden die Bechergläser zwar etwas angegriffen, doch lassen sie sich, wie die Erfahrung gelehrt hat, lange Zeit verwenden. *Tr.*

Marcel Nothomb. Apparat zur Werthbestimmung des Braunsteins[1]. — Der kleine, dem Geifsler'schen Apparat zur Kohlensäurebestimmung nachgebildete Apparat besteht in der Hauptsache aus einem Kölbchen nach Art der Erlenmeyerschen, das durch einen eingeschliffenen Glasstöpsel, der zugleich als Hahn dient, und über welchem sich ein Behälter mit concentrirter Schwefelsäure befindet, verschlossen ist. Durch den Stöpsel führt ein Rohr, das über dem Boden des Kölbchens etwas nach oben umgebogen ist und etwas über dem unteren Ende ein kleines Glaskörbchen trägt zur Aufnahme der Oxalsäure. Das Rohr dient dazu, nach der Reaction Luft durch den Apparat hindurchzuleiten zur Verdrängung der Kohlensäure. Die aus dem unteren Kölbchen entweichende Kohlensäure wird durch ein ebenfalls im Stöpsel eingeschmolzenes Röhrchen in den Schwefelsäurebehälter geleitet, wo sie die mitgerissene Feuchtigkeit an die Schwefelsäure abgiebt. Zur Analyse giebt man in das untere Kölbchen so viel verdünnte Schwefelsäure, dafs bei aufgesetztem Stöpsel das Körbchen mit der Oxalsäure noch nicht eintaucht, und aufserdem das zu bestimmende Braunsteinpulver. Man setzt dann den Stöpsel so auf, dafs der Abflufs des Schwefelsäurebehälters nicht mit der seitlich angebrachten, ebenfalls in dem Stöpselschliff endigenden Zuflufsröhre zum Kölbchen communicirt, wägt und dreht dann den Stöpsel so, dafs die Schwefelsäure in das untere Kölbchen abfliefsen kann. Die Oxalsäure wird dadurch überschwemmt und in Reaction gebracht. Die Kohlensäure entweicht in Blasen durch die obere Schwefelsäure und wird durch Luft vollständig ausgetrieben. Auch zur Analyse von Car-

[1]) Chemikerzeit. 22, 80.

bonaten kann der Apparat verwandt werden. Angefertigt wird derselbe von Schmidt und van der Elst in Schmiedefeld. *B.*

H. N. Morse u. C. L. Reese. Reduction der Uebermangansäure durch Mangansuperoxyd[1]). — In einer früheren Mittheilung[2]) hat einer der Autoren in Gemeinschaft mit Hopkins und Walker darauf hingewiesen, dafs Uebermangansäure unter Sauerstoffentwickelung sich zersetzt, wenn Mangansuperoxyd zugegen ist. V. Meyer und Max von Recklinghausen beschreiben in einer späteren Arbeit[3]) die Entwickelung von Sauerstoff, wenn H oder CO von einer nahezu gesättigten (5 proc.), angesäuerten Kaliumpermanganatlösung absorbirt wird. Verfasser haben nun diese Zersetzung durch die Bildung von MnO_2 zu erklären versucht, welches durch den Einflufs der reducirenden Gase auf Uebermangansäure entstehen kann. Da von Hirtz und V. Meyer[4]) die Ansicht ausgesprochen worden ist, dafs das von Morse, Hopkins und Walker beobachtete Phänomen fundamental verschieden sei von der von Meyer und Recklinghausen beobachteten Erscheinung, indem die erstgenannten Autoren in neutraler, die letztgenannten Autoren aber in saurer Lösung gearbeitet hätten, so weisen Verfasser nochmals darauf hin, dafs von den von Morse, Hopkins und Walker beschriebenen 48 Versuchen 35 allein mit angesäuerten Permanganatlösungen ausgeführt worden seien. Verfasser haben deshalb das Studium der Reduction der Uebermangansäure durch MnO_2 wieder aufgenommen. Sie behandelten zu diesem Zwecke die Säure unter gleichen Bedingungen mit äquivalenten Mengen von Wasserstoff und Mangansulfat. Die Permanganatlösungen wurden in drei verschiedenen Concentrationen und sorgfältig von MnO_2 befreit verwendet. Werden nämlich Permanganatlösungen, welche MnO_2 enthalten, besonders wenn sie angesäuert sind, erhitzt, so vermehrt sich die Menge von MnO_2 sehr rasch. Verdünnte, mäfsig angesäuerte Permanganatlösungen sind, vorausgesetzt, dafs sie kein MnO_2 enthalten, bei gewöhnlicher Temperatur sehr beständig. Die Zersetzung der Uebermangansäure durch MnO_2, welche unter Freiwerden von O stattfindet, ist eine fortlaufende Reaction, die erst aufhört, wenn alle Säure zu Oxyd reducirt ist. Es wurde auch unter denselben Bedingungen gearbeitet, wie es Meyer und Recklinghausen thaten, doch konnte in der vorher filtrirten

[1]) Amer. Chem. J. 20, 521—535. — [2]) Daselbst 18, 401; JB. f. 1897, S. 875. — [3]) Ber. 29, 2549; JB. f. 1897, S. 451. — [4]) Ber. 29, 2828; JB. f. 1897, S. 451.

Flüssigkeit keine Reduction entdeckt werden, was Verfasser auf die Abwesenheit von MnO_2 zurückführen. Während bei den ersten Versuchen die Zeit der Einwirkung nur 24 Stunden betrug, wurde diese Einwirkungsdauer bei weiteren Versuchen, die mit Lösungen verschiedener Concentration ausgeführt wurden, bis auf 150 bezw. 300 Stunden erhöht. In neutraler Lösung war auch hier keine Zersetzung bemerkbar, eine solche trat erst in stark angesäuerten Lösungen ein, als die Menge der Säure der dreifachen Menge des Kaliums vom Permanganat äquivalent war. Es wurde ferner der Reductionsgrad ermittelt, wenn gleiche Volumina Uebermangansäure einerseits mit Wasserstoff, andererseits mit einer Menge MnO_2, die derjenigen gleich ist, welche bei der Absorption des Wasserstoffs entstehen müfste, geschüttelt werden. Aus diesen Versuchen ergab sich, dafs Wasserstoff wirksamer in den ersten 24 Stunden ist als MnO_2. Das Maximum an Wirksamkeit als rasch Sauerstoff erzeugender Körper wird bei den Versuchen mit Wasserstoff in nahezu gesättigten Lösungen erreicht. In der Zeit von 24 bis 150 Stunden ist das durch Wasserstoff erzeugte MnO_2 weniger rasch wirksam, als wenn MnO_2 von Mangansulfat herrührt. *Tr.*

Emmanuel Legrand. Ueber die elektrische Leitfähigkeit von Kaliumpermanganatlösungen[1]). — Legrand bestimmt die Leitfähigkeit von Kaliumpermanganatlösungen verschiedener Concentrationen bei 25, 35 und 45°. Im Anschlufs hieran weist G. Bredig: Ueber die elektrische Leitfähigkeit von Kaliumpermanganatlösungen[2]), darauf hin, dafs sowohl er selbst, wie auch Franke und Lovén schon Leitfähigkeitsmessungen an Kaliumpermanganatlösungen ausgeführt haben, die Legrand entgangen waren. Im Anschlufs daran wird auch auf Messungen von Bouty über denselben Gegenstand hingewiesen. *Bs.*

P. Kusnetzoff. Ueber die Hydrate des Manganchlorürs[3]). — Das bekannte Hydrat $MnCl_2 . 4 H_2O$ zersetzt sich bei ungefähr 58° in eine Lösung und ein rosa gefärbtes Pulver, welches durch die Analyse als das zweiwässerige Hydrat erkannt wurde. Dieses System kann bis 23° unterkühlt werden. Bei dieser Temperatur wird die Masse allmählich dick, wobei die Temperatur steigt. Es bilden sich krystallinische Körner, und die ganze Masse krystallisirt als vierwässeriges Hydrat aus. Wird das Zersetzungsproduct bei 70° getrocknet, so folgt ein Gemisch von ein- und zwei-

[1]) Compt. rend. 126, 1025—1027. — [2]) Daselbst, S. 1269. — [3]) J. russ. phys.-chem. Ges. 30, 741—748.

wässerigem Hydrat, von der empirischen Formel $MnCl_2 . 1,25 H_2O$. In Berührung mit Wasserdampf geht das zweiwässerige Hydrat in das vierwässerige über. Zur Herstellung des sechswässerigen Hydrats wurde eine Lösung von der Zusammensetzung $MnCl_2 + 11,7 H_2O$ in einer Kochsalzkältemischung bis — 21° abgekühlt. Aus einem kleinen Theil derselben Lösung, der bis — 37° abgekühlt war, krystallisirte nach kräftigem Umrühren ein weifslich-rosa gefärbtes Pulver, welches, zur Hauptlösung hinzugefügt, nach zweitägigem Stehenlassen eine Ausscheidung gut ausgebildeter Krystalle aus derselben bewirkte. Die Krystalle von der Zusammensetzung $MnCl_2 . 6 H_2O$ sind fast farblos; in grofser Masse und gepulvert, scheinen sie rosa gefärbt. Es sind unregelmäfsige Krystallkörner, Stäbchen und Plättchen, welche bei — 2° mit Wasserausscheidung in das vierwässerige Hydrat übergehen. Durch Abkühlung concentrirterer Lösungen erhält man entweder das Gemisch beider Hydrate oder das vierwässerige allein. Verfasser stellt die Zersetzungstemperatur der vier- und sechswässerigen Hydrate der Manganhalogenide zusammen, aus welchen zu ersehen ist, dafs die Zersetzungstemperatur mit dem Atomgewicht des Halogens wächst. Andererseits stehen die Zersetzungstemperaturen in demselben Verhältnifs zu dem Atomgewicht der Metalle, was für Mn, Fe, Co zutrifft, nicht aber für die Nickelverbindungen. *Tit.*

W. Schieber. Ueber den Krystallwassergehalt des Manganosulfates [1]). — Aus der Untersuchung des Verfassers ergiebt sich, dafs Manganosulfat sich je nach der Temperatur aus der wässerigen Lösung mit 7, 5, 4 und 1 Mol. Krystallwasser abscheidet. Manganosulfat mit 4 Mol. Krystallwasser ist dimorph; Manganosulfat mit 6, 3 und 2 Mol. Wasser existirt nicht. *Tr.*

Charles Emmanuel Rice. Manganisalze [2]). — Obgleich schon eine gewisse Anzahl von Mangansalzen, die sich von Mn_2O_3 ableiten, bekannt ist, so sind solche doch im Allgemeinen sehr unbeständig und werden in Berührung mit Wasser zersetzt. Durch Versuche, die von seiten Pickering's ausgeführt worden sind, war es sehr wahrscheinlich gemacht, dafs eine Verbindung Mn_2Cl_6 oder $MnCl_3$, die bei der Dissociation Chlor und $MnCl_2$ giebt, in Lösung existirt. Diese Reaction ist aber auch umkehrbar, man kann daher eine solche Chlorverbindung bilden und dann dissociiren. Läfst man Chlorhydrat mit einer salzsauren Lösung von

[1]) Monatsh. Chem. 19, 280—297; Wien. Akad. Ber. 107, 262—279. — [2]) Chem. Soc. J. 73, 258—261; Chem. News 77, 125.

Manganchlorid im geschlossenen Rohre bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so färbt sich nach einigen Tagen die Manganchloridlösung dunkel. Die Schnelligkeit dieser Reaction $MnCl_2 + Cl = MnCl_3$ ist nicht sehr grofs. Dieselbe Veränderung tritt auch ein, wenn man eine gekühlte Manganchlorürlösung mit Chlor sättigt und dann das Ganze einige Tage stehen läfst. Verfasser hat nun ferner zwei gut krystallisirte Doppelchloride, die Mangan als $MnCl_3$ enthalten, dargestellt. Bringt man 50 g eines höheren Manganoxydes (Mn_2O_3, Mn_3O_4, MnO_2 oder eine Mischung von diesen) in eine Flasche, welche 250 ccm concentrirte Salzsäure enthält und mit einem Kältegemisch gekühlt ist, und giefst nach halbstündiger Einwirkung die klare, überstehende Flüssigkeit ab, so erhält man beim tropfenweisen Zufügen einer schwach erwärmten, gesättigten, angesäuerten Chlorammonlösung und abermaligen Abkühlen kleine dunkle Krystalle von *Ammoniummanganichlorid*, $MnCl_3 . 2NH_4Cl + H_2O$. Oberhalb 100° geben sie Chlor ab und Wasser. In Salzsäure lösen sie sich, indem sie eine Flüssigkeit geben, die derjenigen gleicht, aus der sie erhalten sind. Durch Wasser werden sie zersetzt, indem ungefähr die Hälfte des Gesammtmangans als höheres Oxydhydrat sich abscheidet. In analoger Weise läfst sich auch das *Kaliummanganichlorid*, $MnCl_3 . 2KCl + H_2O$, darstellen. Es ist in seinen Eigenschaften dem Ammoniumsalz ähnlich. Manganichlorid selbst zu isoliren, gelang nicht. Obige Salze sind scheinbar isomorph mit den entsprechenden Verbindungen des Eisenchlorids, $FeCl_3 . 2NH_4Cl + H_2O$ und $FeCl_3 . 2KCl + H_2O$. Die dunkle, Chlor entwickelnde Lösung, von der oben die Rede war, enthält also $MnCl_3$. *Tr.*

Chrom.

W. Hittorf. Ueber das elektromotorische Verhalten des Chroms[1]). — Hittorf hat das Verhalten des metallischen Chroms, das nach dem aluminothermischen Verfahren von Goldschmidt bequem zugänglich geworden ist, als Elektrode näher studirt. Dies Metall zeigt dabei ein derart mannigfaltiges Verhalten, wie es sonst nur völlig verschiedene Metalle zeigen. Es tritt in drei wesentlich verschiedenen Zuständen auf, die in ihrem elektromotorischen Verhalten völlig verschieden sind. Im inactiven Zu-

---

[1]) Ann. Phys. **65**, 320—343; Zeitschr. Elektrochem. **4**, 482—492; Zeitschr. physik. Chem. **25**, 729—749; Berl. Akad. Ber. **71**, 193—212.

stande ist es ein edles Metall, reducirt kein anderes Metall aus der Lösung seiner Salze und steht in der Spannungsreihe beim Platin. Im activen Zustande, in welchem es die niedrigste Verbindungsstufe elektrolytisch zu bilden bestrebt ist, steht es in der Spannungsreihe etwa beim Zink und verdrängt die elektronegativeren Metalle aus ihren Salzen. Dazwischen liegt ein Zustand mittleren Verhaltens, in welchem das Metall die mittlere Verbindungsstufe liefert. Im inactiven Zustande wird es als Anode von Jod nicht angegriffen, während es im activen Zustande spontan Jod dem Wasserstoff zu entziehen vermag. Da eine frische Bruchfläche sich activ erweist, scheint der active Zustand der ursprüngliche zu sein. Derselbe geht aber allmählich in den inactiven über, welcher sich an der Luft beständig erweist und erst durch Temperaturerhöhung sich wieder in den activen zurückverwandeln läfst. Der so zurückerhaltene active Zustand scheint um so haltbarer zu sein, je höher die Temperatur der Rückverwandlung war. Als energischstes Activirungsmittel wirken die Halogenwasserstoffsäuren und die Chloride, letztere um so besser, je unedler ihre Kationen sind. *Bs.*

Henry Coupin. Ueber die Giftigkeit der Chromverbindungen für höhere Pflanzen [1]). — Aus Versuchen mit Keimlingen von Getreiden zieht Verfasser die Schlüsse, dafs von den Chromverbindungen besonders Chromsäure und Chromate giftig sind, wo also das Chrom elektronegativ ist. Weiter wurde festgestellt, dafs besonders freie Chromsäure schädlich ist. Die Dichromate wieder sind weniger giftig als die Chromate. Die Verbindungen, in denen das Chrom elektropositiv ist, sind weit weniger giftig. *Mr.*

F. P. Venable und F. W. Miller. Ueber die Natur des Umschlages von Violett in Grün in Chromsalzlösungen [2]). — Verfasser discutiren ausführlich die weitschichtige Literatur über diesen Gegenstand und bekämpfen besonders die Ansichten von Recoura über die Natur der grünen Lösungen. Dennoch halten sie es ebenfalls für erwiesen, dafs die grünen Lösungen durch Hydrolyse in basisches Salz und in freie Säure zu Stande kommen. Dafür spricht auch die Thatsache, dafs der Zusatz von Schwefelsäure zur violetten Chromalaunlösung die Grünfärbung beim Erhitzen verzögert. Auffallend mufs es immerhin erscheinen, dafs sich Salzsäure ganz indifferent in Bezug auf den Farbenumschlag verhält, während Salpetersäure noch stärker verzögernd als

[1]) Compt. rend. 127, 977—978. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 20, 484—496.

Schwefelsäure wirkt, eine Beobachtung, die von den Verfassern nicht weiter discutirt wird. In Uebereinstimmung mit anderen Autoren finden die Verfasser, dafs 9 bis 13,5 Proc. der Schwefelsäure des Chromalauns maskirt sind. Die Vermuthung, dafs die grünen Lösungen ein colloidales basisches Sulfat enthalten, bestätigt sich nicht. Durch Alkohol läfst sich aus den violetten Lösungen ein gut krystallisirtes violettes Salz abscheiden, dafs die Formel $H_2Cr_2(SO_4)_4 12 H_2O$ besitzt, diese Thatsache spricht besonders gegen die Theorie von Schroetter und von Etard, wonach die grünen Lösungen durch Dehydratation zu Stande kommen. Aus den grünen Lösungen schieden sich gummose Massen ab, deren Zusammensetzung lufttrocken der Formel $7 K_2SO_4 5 Cr_2(SO_4)_3 Cr_2(OH)_6 4 H_2O$ etwa entspricht. Ganz ähnliche Resultate wurden beim Fällen der Chromsulfatlösung mit Alkohol erhalten, die Substanz besafs alsdann die Zusammensetzung $Cr_2(SO_4)_3 Cr_2(OH)_6 15 H_2O$. (Die Schlüsse der Verfasser über die grünen Lösungen sind nicht bindend, da sie gar nicht auf die Lösung, sondern auf die Ausscheidung bezogen werden und es sehr fraglich erscheint, ob die Ausscheidung dieselbe Substanz ist, wie der die grüne Farbe der Lösung bedingende Körper, worauf Recoura hingewiesen hat, da wir ganz verschieden zusammengesetzte Chromsulfate kennen, die grüne Lösung geben. Ref.)

Mr.

A. Recoura. Die Einwirkung von Alkalisulfiten auf Chromsalze[1]. — Eine mit viel Natriumsulfit versetzte Chromsulfatlösung ist in Bezug auf das Chrom maskirt. Weder Soda, noch Ammoncarbonat, noch Ammonsulfid rufen Chromniederschläge hervor. Setzt man zu einer Lösung, die 1 Mol. $Cr_2(SO_4)_3$ enthält, 3 Mol. Na_2SO_3, so wird die Flüssigkeit grün und entwickelt bei stark saurer Reaction Schwefeldioxyd. Kocht man die Lösung auf, so fällt alles Chrom unter SO_2-Entwickelung als flockiger Niederschlag der Zusammensetzung $2 Cr_2O_3 . SO_2$ nieder. Dampft man die Lösung bei niederer Temperatur ein, so entsteht kein Niederschlag, und man erhält einen wasserlöslichen grünen Körper der Zusammensetzung $Cr_2O_3 . SO_2$. Die Lösung dieser Substanz ist jedoch colloidal, wie das Verhalten gegen Neutralsalze zeigt. In der Kälte fällt aus dieser Lösung kein Chrom aus, wenigstens nicht im Anfang; allmählich oder schneller in der Hitze tritt jedoch ein Niederschlag auf. Um das Chrom dauernd gegen Ammoniak zu maskiren, ist es nöthig, etwa 15 Mol. SO_3Na_2 hinzuzufügen.

[1]) Bull. soc. chim. [3] 19, 168—171.

Analog verhält sich Ammoniumsulfid und Natriumcarbonat, und zwar wirkt letzteres am schwächsten. *Mr.*

Anton Seyda. Quantitativer Nachweis von Chrom neben überschüssigem Eisen durch Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung [1]). — Man filtrirt die salzsaure Lösung der Substanz von der Kieselsäure ab, versetzt das alkalisch gemachte Filtrat mit $^1/_{10}$-Normal-Permanganat und erhitzt 15 Minuten. Das überschüssige Permanganat wird darauf durch Alkohol reducirt. Ist die Lösung gelb, so ist Chrom vorhanden. . *Mr.*

R. L. Leffler. Notiz über die maſsanalytische Bestimmung des Chroms [2]). — Die Methode der Chrombestimmung im Eisen von Galbraith besteht darin, daſs die in Schwefelsäure gelöste Probe mit Permanganat zu Ferrisalz und Chromsäure oxydirt und nach dem Filtriren mit Ferrosulfat versetzt wird. Den Ueberschuſs an letzterem titrirt man mit Pyrochromatlösung. Diese Methode giebt jedoch auch bei Abwesenheit von Chrom immer einen geringen Verbrauch an Ferrosalz, der von der Menge der Schwefelsäure und des Permanganats abhängt und wahrscheinlich von in Lösung gehaltenem Mangansuperoxyd herrührt. *Mr.*

W. F. Hillebrand. Die colorimetrische Bestimmung kleiner Mengen Chrom mit besonderer Berücksichtigung der Erz- und Mineralanalyse [3]). — Die Substanz wird mit Soda und Natronsalpeter aufgeschlossen, das Mangan mit Alkohol reducirt und mit Salpetersäure versetzt, jedoch so, daſs die Flüssigkeit schwach alkalisch bleibt. Man filtrirt von der Thonerde und der Kieselsäure ab und fällt mit Quecksilberchlorid. Der Niederschlag enthält Chromate, Vanadate, Phosphate und Quecksilbercarbonat und wird nach dem Filtriren geglüht, wieder mit Soda aufgeschlossen und mit Wasser ausgelaugt. Man prüft dann die Lösung colorimetrisch unter Vergleichung mit bekannten Natriumchromatlösungen in quadratischen Gläsern, von denen zwei gegenüberliegende Wände geschwärzt sind. Die Genauigkeit geht bis zum Nachweis von 2 mg Chrom. Bei gröſseren Mengen Chrom kann die Fällung mit Quecksilbernitrat ausfallen. *Mr.*

H. Fresenius und H. Bayerlein. Zur Bestimmung des Chroms in Chromeisenlegirungen [4]). — Verfasser zeigen, daſs Chromeisen zum gröſsten Theil in Salzsäure von $D = 1{,}19$ löslich ist. Der kleine Rückstand wurde im Silbertiegel mit Natrium-

[1]) Chemikerzeit. 22, 1085—1086. — [2]) Chem. News 77, 156—157. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. 20, 454—460. — [4]) Zeitschr. anal. Chem. 37, 31—35.

superoxyd geschmolzen. Beim Auslaugen hinterbleibt ein geringer schwarzer Rückstand, der mit Salpetersäure in Lösung geht. Eine kleine Menge Silber wurde mit Salzsäure ausgefällt. Das Filtrat wird eingedampft, dann mit Salzsäure aufgenommen und mit Natriumsuperoxydlösung versetzt. Diese Lösung wurde dann zu der Hauptlösung in Salzsäure gesetzt und mit Natriumsuperoxyd im Ueberschuſs das Eisen gefällt. Nach zweimaligem Fällen war der Eisenniederschlag chromfrei. In den vereinigten eingedampften Filtraten wird das Chromat in saurer Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd reducirt und zur Trockne verdampft, um gelöste Kieselsäure unlöslich zu machen. Im Filtrat wird das Chrom mit Ammon gefällt. Die Verunreinigungen dieses Niederschlages sind sehr gering. Will man diese entfernen, so ist eine doppelte Sodasalpeterschmelze nöthig. Die Beleganalysen zeigen, daſs die Methode von guter Genauigkeit ist. Natriumsuperoxyd eignet sich auch zur qualitativen Trennung von Chrom, Eisen und Aluminium. Es fällt zuerst das Eisen aus, und, wenn man im Filtrate durch Kochen das Superoxyd zerstört und dann ansäuert, alsdann das Aluminium mit Ammoniak, während Chrom als Chromat erkannt wird. *Mr.*

G. Baugé. Ueber ein neues Chromoxyduloxydhydrat[1]). — Kocht man in einer Kohlensäureatmosphäre das Natriumchromocarbonat[2]) längere Zeit mit Wasser, so zersetzt sich das Salz unter Abspaltung von Kohlensäure und Wasserstoffentwicklung, und man erhält ein ziegelrothes Product, welches beim Trocknen Wasser verliert und in ein braungelbes Product übergeht. Während das unbeständige rothe Product wahrscheinlich 4 Mol. Wasser enthält, hat das braungelbe Product 3 Mol. und entspricht der Formel $Cr_3O_4 3H_2O$. Eine Umwandlung in das rothe Hydrat in Berührung mit Wasser findet nicht statt. An feuchter Luft oxydirt es sich sehr schnell und liefert bei höherer Temperatur mit Wasserdampf Chromoxyd und Wasserstoff. Chlor liefert bei dunkler Rothgluth Chromylchlorid und Chlorwasserstoff. Schwefelsäure wird bis zum Schwefelwasserstoff reducirt. Mit concentrirter Salzsäure bildet sich neben Chromchlorid auch Chromichlorid. Das Hydrat ist verschieden von dem von Peligot dargestellten mit 1 Mol. Wasser. *Mr.*

H. N. Warren. Ein neuer Ausgangspunkt zur Darstellung der Salze der höheren Oxyde[3]). — Spiegeleisen, Ferromangan

---

[1]) Compt. rend. 127, 551—553; Bull. soc. chim. [3] 19, 552—554. — [2]) Vgl. JB. f. 1897, S. 884. — [3]) Chem. News 77, 165.

oder Chromeisen u. s. w. werden in alkalischer Lösung der Elektrolyse unterworfen. Als Kathoden dienen Graphitplatten, während das zu verarbeitende Material die Anode bildet. Die Badspannung beträgt 8 Volt. Der alkalischen Lösung werden zweckmäfsig andere Oxydationsmittel zugesetzt, die die Bildung von Ferraten, Manganaten (Permanganaten) und Chromaten beschleunigen. *Op.*

Blondel. Ueber Verbindungen der Chromsäure und Titansäure [1]). — Concentrirte Chromsäure vermag Titansäure zu lösen, und zwar je nach der Herstellungsart der Titansäure, der Temperatur und der Concentration mehr oder weniger. Im günstigen Falle wird auf 1 Mol. CrO_3 1 Mol. Titansäure aufgenommen. Die Lösung zersetzt sich bei Zusatz von Wasser, indem bei allmählichem Wasserzusatz immer titansäurereichere Niederschläge ausfallen; diese Zersetzung wird von der Temperatur begünstigt. Ist das Verhältnifs $TiO_2:CrO_3$ wie 1:4 und verdünnt man mit 8 Thln. H_2O Wasser von 50°, so erhält man einen Niederschlag, $3TiO_2.2CrO_3.H_2O$. Verdünnt man mit 25 Thln. kaltem Wasser, so besitzt der Niederschlag die Zusammensetzung $2TiO_2.CrO_3 2H_2O$ und schliefslich bei Zusatz von 50 Thln. kaltem Wasser die Zusammensetzung $3TiO_2.CrO_3.3H_2O$. Versetzt man Titansäure und Chromsäure in obigem Verhältnifs mit 1 Thl. Ammoniak und fügt 25 Thle. H_2O hinzu, so erhält man $TiO_2.3CrO_3(NH_4)_2O.H_2O$ in hexagonalen Prismen. *Mr.*

Harry Brearley. Trennung von der Chromsäure [2]). — Kocht man Eisenchlorid oder frisch gefälltes Eisenhydroxyd mit Kaliumchromat, so erhält man einen Niederschlag, der mehr oder weniger Chrom enthält, wahrscheinlich in Form von basischen Ferrichromaten. Daher sind alle Trennungen des Eisens von Kaliumchromat fehlerhaft. Man kann diesen Fehler vermeiden, wenn man sehr stark natronalkalisch macht. Dann bleibt alles Chrom in Lösung. *Mr.*

Harry Brearley. Trennungen von Chromsäure. Trennung von Mangan [3]). — Versetzt man eine Manganchlorürlösung mit Kaliumchromat, so fällt Manganhydroxydul aus, das sich zum Theil auf Kosten der Chromsäure, zum Theil auf Kosten der Luft schnell oxydirt. Dies bedingt einen Fehler in der Bestimmung des Chroms in Chromstahl, wo die mit Permanganat oxydirte

[1]) Bull. soc. chim. [3] 19, 218. — [2]) Chem. News 77, 49—50. — [3]) Daselbst, S. 131—133.

Lösung mit Kalilauge gefällt wird. Entweder mufs man das Mangan mit Ammoniak und Brom entfernen oder als Phosphat fällen. *Mr.*

Harry Brearley. Trennungen von der Chromsäure[1]). — Beim Trennen von Lösungen des Aluminiums und der Chromsäure zeigen sich ganz ähnliche Erscheinungen wie beim Eisen, indem auch hier in neutraler Lösung basisches Chromat ausfällt. Es gehört schon ein erheblicher Ueberschufs an Soda dazu, um das Mitfallen von Chromsäure zu verhindern. Ebensowenig erwies sich der Zusatz von Acetat als hinreichend, um eine vollständige Trennung zu bewirken. Dagegen gelingt eine glatte Trennung beim Fällen mit Natriumphosphat. Man kann diese Fällung mit Natriumphosphat auch anwenden, um Eisen und Aluminium von Chromsäure zu trennen. *Mr.*

W. Galbraith. Ueber Trennungen von der Chromsäure[2]). — Verfasser polemisirt, ohne irgend welche neue Gründe vorzubringen, gegen die Aussetzungen, die von Brearley gegen seine Manganbestimmungsmethode bei Gegenwart von Chrom geltend gemacht sind. *Mr.*

Harry Brearley. Ueber Trennungen von Chromsäure[3]). — Chromoxyd läfst sich von Chromsäure durch Natronlauge beim Kochen vollständig trennen. Ebenso kann für diesen Zweck wieder Natriumphosphat verwendet werden. Handelt es sich um saure Lösungen, so empfiehlt sich die Fällung mit Natriumacetat und Natriumphosphat. Zum Schlufs wendet sich Verfasser noch gegen die Polemik von Galbraith und bespricht die Umwandlung von Chromoxyd in saurer Lösung durch Kaliumpermanganat. *Mr.*

O. F. Wiede. Die Alkalisalze der Ueberchromsäure[4]). — Zur Darstellung seiner Ueberchromsäurelösungen bringt Verfasser 10 g Chromtrioxyd mit 200 g Wasser und 200 g Eis zusammen und setzt 250 ccm 10 proc. Wasserstoffsuperoxyd hinzu, nachdem man mit $^3/_4$ Liter Aether überschichtet hat. Bei 0° wird dann alles kräftig durchgeschüttelt und der getrennte ätherische Auszug auf — 5° bis — 10° abgekühlt. Dabei scheidet sich ein Theil des im Aether gelösten Wassers als Eis ab, was jedoch für die weiteren Operationen vollkommen belanglos ist. Um nun das Ammoniumsalz der Ueberchromsäure herzustellen, mufs man die blaue Ueberchromsäurelösung mit einer ätherischen Ammoniaklösung neutra-

[1]) Chem. News 77, 179—180. — [2]) Daselbst, S. 187. — [3]) Daselbst, S. 216—218. — [4]) Ber. 31, 516—524.

lisiren. Dies ist zunächst sehr schwierig, da jeder Ueberschufs von Ammoniak sofort Zersetzung hervorruft. Nun ist der Gehalt der ätherischen Ueberchromsäurelösung nie constant, sondern die Lösung enthält im Liter etwa 3 bis 3,6 g Chromoxyd. Nach einiger Uebung gelingt es, aber nur so viel von der auf —10° abgekühlten ammoniakalischen Aetherlösung zuzusetzen, dafs kein überschüssiges Ammoniak vorhanden ist. Bei diesem Zusatz scheidet sich aufser Eis ein schwarzer Körper ab, der schliefslich auf Thon abgeprefst wird, dann nochmals mit kaltem Alkohol und Aether gewaschen und auf Thon im Exsiccator bei 0° getrocknet wird. Man erhält so ein deutlich krystallinisches, violettschwarzes Pulver, das in kalten, trockenen Räumen sehr beständig ist. Allmählich geht es aber unter Gelbfärbung in Bichromat über. Die Menge des Sauerstoffs wurde in dem mit Schwefelsäure angesäuertem Salz mit Pyrogallol bestimmt und führte zu der Formel $NH_4CrO_5 + H_2O$. Beim Erhitzen bilden sich unter Zischen Chromoxyd und braune Stickoxyde. Die Verbindung ist in Eiswasser neutral und violettbraun löslich, die Lösung wandelt sich aber bald unter Sauerstoffentwickelung in Bichromat um. Ebenso wirken feste Alkalien; Ammoniak dagegen giebt Chromtetroxydammoniak. Mit einigen Metallen wurden violette Niederschläge erhalten, die sehr schnell in Chromate umgewandelt werden. Mit Permanganat entsteht eine blutrothe Lösung, die beim Ansäuern lebhaft Sauerstoff entwickelt. Um zu Verbindungen der Ueberchromsäure mit Kalium und Natrium zu gelangen, benutzte Verfasser die Thatsache, dafs Ueberchromsäure auf Alkohol, der auf — 5 bis — 10° abgekühlt ist, nicht mehr einwirkt. Er stellte sich also eine Lösung von Alkali in Alkohol her und brachte diese allmählich zu einer ätherischen Ueberchromsäurelösung, wobei die Temperatur immer unter — 5° blieb. Die Kaliumverbindung fällt dann als violettes, krystallinisches Pulver aus und besafs lufttrocken die Zusammensetzung $KCrO_5 + H_2O_2$. Gegen Wasser zeigt die Kaliumverbindung dasselbe Verhalten wie das Ammonsalz. Wenige Grade über Null explodirt das auf Thonteller gestrichene Salz meist von selbst, immer bei Berührung; alle Wägungen mufsten daher unter 0° vorgenommen werden. Bei langsamer Zersetzung geht das Salz in Kaliumbichromat über. Die Natriumverbindung konnte nicht in fester Form erhalten werden, man erhielt statt dessen bei obiger Arbeitsweise nur eine violette Lösung. Dem Wasserstoffsuperoxyd wird in den besprochenen Verbindungen die Rolle von Krystallwasserstoffsuperoxyd zugeschrieben. Ferner konnte Ver-

fasser feststellen, dafs die ätherische Ueberchromsäurelösung neben einander freies Wasserstoffsuperoxyd und freies Ueberchromsäureanhydrid enthält. *Mr.*

F. Wiede. Ueber weitere Salze der Ueberchromsäure[1]). — Giefst man in eine ätherische Ueberchromsäurelösung 10 proc. wässerige Tetramethylammoniumhydroxydlösung ein, so scheiden sich bei starker Abkühlung dunkelviolette Krystalle aus, die nach der Analyse die Zusammensetzung $CrO_5N(CH_3)_4$ besitzt. In der Kälte ist die Substanz ziemlich haltbar, allmählich tritt aber Zerfall in Bichromat ein. Bei schnellem Erhitzen verzischt der Körper, und es hinterbleibt Bichromat. Die Substanz löst sich in Wasser mit braunvioletter Farbe. Beim Erwärmen dieser Lösung entweicht Sauerstoff, und es bildet sich Chromat. Ebenso wirken Alkalien. Mit concentrirtem gekühltem Ammoniak entstand $CrO_4 . 3NH_3$. Durch Säuren wird blaues Ueberchromsäureanhydrid in Freiheit gesetzt. Mit Silbernitrat wurde neben Silberoxyd Ueberchromsäureanhydrid erhalten. Aehnlich verhielt sich Chlorbaryum. Salze dieser Basen scheinen demnach nicht existenzfähig zu sein. Das Trimethylaminsalz bildet schwärzliche Krystalle, die jedoch bei dem Versuch, sie zu analysiren, sehr heftig explodirten. Das analog dem Anilinsalz dargestellte Chinolinsalz, $CrO_5HC_9H_7N$, bildet blaue, rhombische Kryställchen und ist in Wasser unlöslich. Die Substanz ist nicht lange haltbar. Beim Erhitzen verbrennt sie unter starker Lichtentwickelung. Die Piperidinverbindung, $CrO_5HNHC_5H_{10}$, ist in Wasser leicht löslich, schwarzviolett und wenig beständig. *Mr.*

G. Baugé. Ueber ein Chromonatriumcarbonat[2]). — Ueber den Inhalt der Arbeit ist früher (JB. f. 1897, S. 884) berichtet worden. *Mr.*

G. Baugé. Ueber die Einwirkung einiger Carbonate auf Chromacetat[3]). — Verfasser hat früher[4]) gezeigt, dafs es unter bestimmten Bedingungen gelingt, Doppelcarbonate des Chroms mit Natrium und Ammonium herzustellen, und setzt seine Versuche mit Kaliumcarbonat fort. Suspendirt man Chromoacetat in Wasser unter Ausschlufs der Luft und versetzt mit einer 20 proc. Pottaschelösung, so geht das Chromoacetat in Lösung, worauf ein gelbes, krystallinisches Pulver ausfällt. Man filtrirt und

---

[1]) Ber. 31, 3139—3143; vgl. Ber. 30, 2178 und vorstehendes Referat. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 19, 107—110. — [3]) Compt. rend. 126, 1566—1569. — [4]) JB. f. 1896, S. 599; f. 1897, S. 884.

wäscht den Niederschlag erst mit Wasser und dann mit Alkohol und trocknet schliefslich auf dem Wasserbade. Dieselbe Verbindung entsteht mit Kaliumbicarbonat. Das gelbe Pulver besteht aus sehr kleinen hexagonalen Prismen, die sich in Wasser mit braungelber Farbe lösen. Aus dieser Lösung scheidet sich die Substanz, indem sie ihre Löslichkeit vermindert, allmählich aus. Ebenso wird sie durch Alkalien gefällt. Es ist ein starkes Reductionsmittel, das Wasser bei höherer Temperatur zersetzt. Beim Erhitzen wird es braun und beim Abkühlen wieder gelb. An feuchter Luft oxydirt es sich sehr leicht. Bei Gegenwart von Luft wird die Substanz von verdünnten Säuren mit blauer Farbe gelöst. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $(CO_3K_2 . CO_3Cr)_2 3H_2O$. Leitet man durch eine siedende wässerige oder alkoholische Suspension des Salzes einen Kohlensäurestrom, so wird die Substanz oberflächlich ziegelroth gefärbt. Denselben rothen Niederschlag kann man auch aus Chromoacetat und einer sehr verdünnten Pottaschelösung erhalten, wenn man beide Substanzen im stöchiometrischen Verhältnifs zusammenbringt. Magnesiumbicarbonat gab mit Chromoacetat eine braune Doppelverbindung, die aber nicht rein erhalten wurde. Dagegen gaben die Erdalkalien keine Doppelverbindungen. *Mr.*

Berthelot. Ueber Wasserzersetzung durch Chromosalze und deren Verwendung zur Sauerstoffabsorption[1]. — Da die Bildungswärme des Wassers 69 Cal., die des Oxychlorids, Cr_2Cl_4O, aus $2 CrCl_2$ und Sauerstoff aber 100,4 Cal. beträgt, ist die Wasserzersetzung durch Chromochlorid verständlich und tritt, wie Recoura festgestellt hat, mit erheblicher Wärmeentwickelung ein. Aber wie in vielen ähnlichen Fällen erscheinen reine, säurefreie Chromosalzlösungen bei gewöhnlicher Temperatur ohne Einwirkung auf das Wasser; dagegen findet eine solche Wasserzersetzung auch mit reinem Chlorür bei 250° statt. In Gegenwart von Salzsäure findet dagegen schon bei gewöhnlicher Temperatur Wasserstoffentwickelung statt. Doch verläuft die Reaction nur allmählich und war auch nach zwei Monaten nicht beendigt, und zwar waren in dieser Zeit etwa zwei Fünftel des theoretischen Wasserstoffs entwickelt. Diese Wirkung der Salzsäure soll so erklärt werden, dafs, je nachdem das Chromochlorid in das grüne oder das violette Chromisalz übergeht, eine Wärmemenge von 94,6 bezw. 113,4 Cal. entwickelt wird. Der Uebergang in das violette Chromisalz ist demnach mit einer um 13 Cal. gröfseren Wärme-

[1]) Compt. rend. 127, 24—27; Ann. chim. phys. [7] 15, 289—294.

tönung verbunden, als der Bildung des Oxychlorids entspricht. Es wird also das Oxychlorid allmählich in das violette Chromichlorid übergeführt, und die dabei erhaltenen 13 Cal. dienen als Hülfsenergie, um den Procefs der Wasserzersetzung zu beschleunigen. Diese Entwickelung von Wasserstoff aus angesäuerter Chromosalzlösung ist bei der Schwierigkeit, ganz sauerstofffreie Lösungen herzustellen, von Bedeutung für solche Zwecke, wo man Gase von Sauerstoff befreien will. Man sollte demnach Chromosalze nur zur Reinigung von Wasserstoff benutzen. *Mr.*

Ch. Zettel. Ueber ein neues Chromsilicid [1]). — Erhitzt man Chromoxyd mit Aluminium und Kupfer in einem Thontiegel im Perrotofen eine halbe Stunde, so wird auf Kosten des Aluminiums Chrom reducirt, und letzteres verbindet sich mit dem Silicium des Tiegels zu einem Chromsilicid, das sich schön krystallisirt in dem Metallklumpen aus Aluminium und Kupfer eingebettet vorfindet. Das Silicid von der Formel $SiCr_3$ ist ein graues, krystallinisches Pulver, welches die Dichte 6,52 bei 18° besitzt und Glas leicht ritzt. Von Säuren greift es nur Fluorwasserstoff an. Auch gegen Alkalien ist es ziemlich beständig. Chlor und Brom zersetzen es erst bei Rothgluth. Am besten läfst es sich durch das Sodasalpetergemisch aufschliefsen. *Mr.*

André Dubois. Die blauen Gläser, die Chromoxyd als basischen Bestandtheil enthalten [2]). — Bei Versuchen, Gläser zu erhalten, welche dem Saphir gleich kommen, hat Verfasser verschiedene Glassätze mit neutralem Kaliumchromat in mit Kohle ausgefüttertem Schmelztiegel erhitzt. Sehr schöne blaue Gläser wurden mit folgendem Satz erhalten: SiO_2 135 Thle., Al_2O_3 51 Thle., $BaCO_3$ 295,5 Thle., K_2CrO_4 7 Thle. Ein leichter schmelzbares, schön blaues Glas erhält man, wenn man die Hälfte des Baryts durch Kalk ersetzt, während reine Kalkgläser keine guten Resultate gaben. Ebenso kann man auch sehr schöne Borgläser erhalten. Dagegen geben gemeine Glassätze keine befriedigenden Resultate. *Mr.*

Molybdän. Wolfram. Uran. Polonium.

A. Gawalowski. Aufarbeitung der Molybdänrückstände [3]). — Ammoniummolybdophosphat wird mit Wasser ausgelaugt und

[1]) Compt. rend. **126**, 833—835. — [2]) Ber. **31**, 1977—1979; Chem. News **78**, 85; Compt. rend. **127**, 52—54. — [3]) Oesterr. Chemikerzeit. **1**, 385; Ref. Chem. Centr. **69**, II, 1242.

auf der Pumpe abgesaugt. Nachdem man den noch feuchten Niederschlag in Salmiakgeist gelöst hat, läſst man einen Tag stehen und filtrirt. Dann giebt man zu dem Filtrat Magnesiumsulfatlösung, die etwas Chlormagnesium, Ammoniak und Chlorammonium enthält, und läſst wieder 36 bis 48 Stunden stehen. Nach Zusatz von Ammoniumsesquicarbonat wartet man einen bis zwei Tage und filtrirt abermals. Aus der Lösung krystallisirt Ammoniummolybdat aus, das sich mit Salpetersäure auf Molybdänreagens verarbeiten läſst. Man kann auch das Filtrat bei Gegenwart von überschüssiger Salpetersäure direct wieder zur Bestimmung der Phosphorsäure verwenden. *Op.*

F. A. Gooch und John T. Norton. Die jodometrische Bestimmung des Molybdäns[1]. — Gooch[2] hat schon früher darauf hingewiesen, daſs die von Friedheim und Euler[3] ausgearbeitete Methode zur Bestimmung des Molybdäns nur unter Einhaltung gewisser Concentrationsbedingungen auf Genauigkeit Anspruch machen darf. Durch neuerliche Entgegnungen[4] veranlaſst, haben die Verfasser sich besonders mit dem Einfluſs beschäftigt, den die in den Entwickelungskolben verbliebene Luft auf das Analysenresultat ausübt. Es zeigt sich, daſs bei der stark concentrirten Salzsäure, die zur Verwendung kommt, bei Gegenwart von Luft Jod aus dem Jodkalium in Freiheit gesetzt wird, wodurch naturgemäſs die Analysenresultate zu hoch ausfallen. Verfasser haben deshalb im Kohlensäurestrom gearbeitet, wodurch die Genauigkeit erhöht wird, besonders wenn man die Destillation nicht zu weit treibt, da alsdann weitergehende Reduction des Molybdäntrioxyds eintritt. Ganz läſst sich der durch Sauerstoff bewirkte Fehler nicht vermeiden, da auch die verwendete Salzsäure nicht vollkommen luftfrei ist. *Mr.*

H. Bornträger. Ueber die Bestimmung des technisch verwerthbaren Molybdäns im Molybdänglanz[5]. — Zur Bestimmung des nutzbaren Molybdäns wird 1 g Molybdänglanz zwei Stunden mit 25 ccm starker Salpetersäure digerirt, darauf die Molybdänsäure mit Salmiak in Lösung gebracht und filtrirt und der Rückstand nochmals derselben Operation unterworfen. Die vereinigten Filtrate werden mit Salpetersäure verdampft, das salpetersaure

[1] Sill. Am. J. [4] 6, 168—175; Zeitschr. anorg. Chem. 18, 312. — [2] Sill. Am. J. [4] 2, 156; 3, 237; JB. f. 1897, S. 894. — [3] Ber. 28, 2066; JB. f. 1895, S. 2861. — [4] Ber. 29, 2981; Zeitschr. anorg. Chem. 15, 454; JB. f. 1897, S. 895. — [5] Zeitschr. anal. Chem. 37, 438.

Ammon mit Alkohol ausgezogen und die zurückbleibende Molybdänsäure entweder auf gewogenem Filter bestimmt, oder aber in Normalammoniak gelöst und der Ueberschufs zurücktitrirt. *Mr.*

Harry Brearley. Ueber die Analyse von Molybdänverbindungen [1]. — Verfasser prüft den Chatardprocefs [2] näher auf seine Brauchbarkeit zur Molybdänbestimmung. Diese Methode besteht darin, Molybdate als Bleimolybdat durch Zusatz von Bleiacetat zu fällen und das Bleimolybdat ähnlich wie Bleisulfat zu bestimmen. Die Methode giebt sehr gute Resultate in neutralen oder schwach sauren Lösungen und wird weder durch einen Ueberschufs des Fällungsmittels noch durch die Gegenwart von Alkalisalzen merklich beeinflufst. Das Bleimolybdat verträgt Temperatur bis Rothgluth sehr gut. Von Mn, Cu, Co, Ni, Zn, Mg, Hg und Uran verursacht nur das letztere Element einen wesentlichen Fehler. Man kann sich aber auch hier durch wiederholte Fällungen helfen. Zum Schlufs zeigt Verfasser, dafs die volumetrische Methode von Schindler [3] bei einiger Vorsicht gute Resultate bei schneller Ausführbarkeit giebt. *Mr.*

W. Muthmann u. W. Nagel. Zur Kenntnifs der niedrigsten Oxydationsstufe des Molybdäns [4]. — Erhitzt man Molybdäntrichlorid oder -tribromid im Kohlensäurestrom, so entsteht eine Verbindung, die Molybdän und Halogen im Verhältnifs 1:2 verhält. Für diese Verbindungen hat ihr Entdecker Blomstrand schon das dreifache Molekül Mo_3Cl_6 bezw. Mo_3Br_6 angenommen, denn diese Halogenide lösen sich in Alkalien und beim Ansäuern erhält man Substanzen, die die Zusammensetzung $Mo_3(X)_4(OH)_2$ besitzen und in denen das Halogen vollkommen maskirt ist. Später hat man diese Halogenide als Derivate des zweiwerthigen Molybdäns, $MoCl_2$ und $MoBr_2$, aufgefafst. Verfasser haben aber die Eigenschaft dieser Körper, sich in Alkohol zu lösen, zu einer Molekulargewichtsbestimmung benutzt, die die Formel von Blomstrand vollkommen bestätigte. Elektrolysirt man eine Lösung des gelben Chlorids in 96 proc. Alkohol, so erhält man an der Kathode reines Chloromolybdänhydroxyd, $Mo_3(Cl_4)(OH)_2$, und Wasserstoff, an der Anode Aldehyd und Chloräthyl. Auch die Elektrolyse in alkalischer Lösung führte zu demselben Resultate. Beim Erwärmen der alkalischen Lösung soll nach Blomstrand ein schwarzer Körper entstehen, für den dieser Forscher die Formel MoO auf-

[1] Chem. News 78, 203—205. — [2] Daselbst 24, 175. — [3] Daselbst 58, 61; JB. f. 1888, S. 2555. — [4] Ber. 31, 2009—2014.

stellte. Verfasser zeigen nun, dafs mit der Bildung dieser Substanz eine Entwickelung von Wasserstoff stattfindet, der gemessen wurde und, wie auch die Analyse, auf die Formel $Mo(OH)_3$ führte. An der Luft nimmt der Körper unter Entfärbung Sauerstoff auf und geht in Molybdänsäure über. Das Chlor wurde in diesen Substanzen durch Kochen mit Kalilauge und Abfiltriren vom schwarzen Körper im Filtrat bestimmt. Das Molybdän wurde mit Brom und Kalilauge in Molybdat, dieses durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Sulfomolybdat übergeführt. Beim Ansäuern fällt Molybdänsulfid aus, dafs durch Rösten in Molybdäntrioxyd übergeführt wird. *Mr.*

Arthur Rosenheim und Hermann Itzig. Ueber Manganimolybdate [1]. — Verfasser haben die von Péchard [2] schon beschriebenen Salze nochmals dargestellt, erhielten jedoch bei ihrer analytischen Untersuchung ganz andere Resultate als genannter Autor. *Ammoniummanganimolybdat.* Dieses von Péchard beschriebene und durch Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Ammoniummanganomolybdat erhaltene Salz bildet tiefrothe quadratische Tafeln, die, was von genanntem Autor übersehen worden ist, Kali enthalten und ein Kaliammoniumdoppelsalz von der Formel $2(NH_4)_2O . K_2O . Mn_2O_3 . 10MoO_3 + 5H_2O$ darstellen. *Kaliummanganimolybdat.* Dieses Salz wurde erhalten 1. durch Einwirkung von Kaliumpermanganat auf eine Lösung von Kaliumparamolybdat; 2. durch Umsetzung der mit $KMnO_4$ behandelten Lösung von Natriumparamolybdat mit Chlorkalium und 3. durch Umsetzung der Lösung des Kaliumammoniumdoppelsalzes mit Kaliumchlorid. Dasselbe bildet gelbrothe quadratische Tafeln und entspricht der Formel $3K_2O.MnO_2 .8MoO_3 + 5H_2O$. Das Natriumsalz erhielten Verfasser ebenso wenig wie Péchard in analysenreiner Form. Wie von den Verfassern erkannt wurde, verläuft die Umsetzung des Kaliumammoniumdoppelsalzes mit Chlorkalium im Sinne der nachstehenden Gleichung: $2(NH_4)_2O.K_2O.Mn_2O_3.10MoO_3 + 4KCl = 3K_2O.MnO_2.8MoO_3 + 4NH_4Cl + MnO.2MoO_3$. Es wird also bei dem Uebergang des Ammoniumsalzes in das Kalisalz Manganodimolybdat abgespalten, ein Procefs, für den vorläufig eine befriedigende Erklärung noch fehlt. *Tr.*

Jul. Ohly. Ueber die Darstellung molybdänsaurer Salze [3]. — Es empfiehlt sich nach den Versuchen des Verfassers, bei der

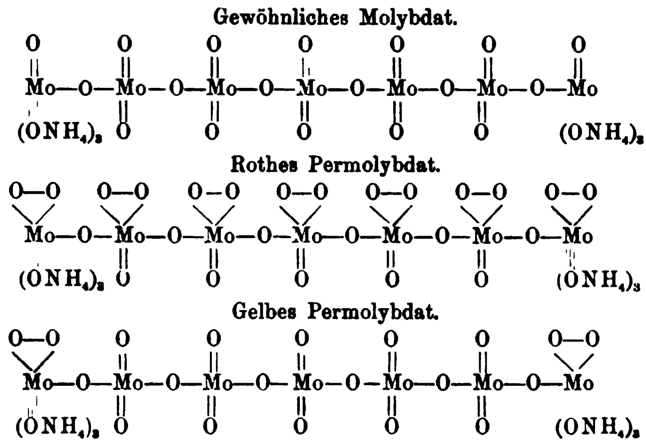
[1] Zeitschr. anorg. Chem. **16**, 75—82. — [2] Compt. rend. **125**, 29—31; JB. f. 1897, S. 897. — [3] Chemikerzeit. **20**, 40.

Darstellung von Molybdaten vom Ammoniummolybdat auszugehen, da es sehr leicht und vor allen Dingen in grofser Reinheit erhalten werden kann. Um aus Ammoniummolybdat das Kalisalz herzustellen, wird eine berechnete Menge Kali in die wässerige Lösung des Ammoniummolybdats eingetragen und der Trockenrückstand wieder mit Wasser aufgenommen. Man filtrirt darauf von dem wenigen Unlöslichen ab und läfst krystallisiren. Man erhält so körnige Krystalle des Kaliummolybdats, die nach Bedürfnifs noch aus destillirtem Wasser umkrystallisirt werden. *Mr.*

W. Muthmann und W. Nagel. Ueber Permolybdate [1]. — Ueber die Salze der Permolybdänsäure liegen sowohl widersprechende Analysenzahlen als auch widersprechende krystallographische Daten vor. Péchard [2]) hatte aus seinen Analysen den Schlufs gezogen, dafs in den Permolybdaten die Verbindungen vom Typus $R^I MO_4 2H_2O$, also analog den Persulfaten, vorlägen. Verfasser haben nun gefunden, dafs alle bisherigen Angaben über diese Permolybdate unrichtig sind. Zur Darstellung des Ammoniumsalzes löst man gewöhnliches Ammonmolybdat bis zur Sättigung in 20proc. reinem Wasserstoffsuperoxyd und läfst die intensiv gelbrothe Lösung über Phosphorpentoxyd eindunsten. Es scheiden sich dabei *zuerst* schöne orangerothe monokline Krystalle aus und *später* citronengelbe Krystalle. Es wurde ferner gefunden, dafs die orangerothen Krystalle aus concentrirten, die gelben aus verdünnteren Superoxydlösungen entstehen. Das orange Salz besitzt die Formel $3(NH_4)_2O \cdot 7MoO_4 + 12H_2O$ und das gelbe die Formel $3(NH_4)_2O\,5MoO_3\,2MoO_4 + 6H_2O$. Beide Salze lassen sich aus Wasser umkrystallisiren. Nachdem der Versuch aus $^3/_7$fach saurem Kaliummolybdat, $3K_2O \cdot 7MoO_3$ und Wasserstoffsuperoxyd ein definirtes Permolybdat zu erhalten mifslungen war, wurde von dem Trimolybdat ausgegangen. Beim Eintragen in Wasserstoffsuperoxydlösung scheidet sich ein orangefarbener amorpher Körper aus; die Mutterlauge wurde eingedunstet und zwecks Einleitung der Krystallisation mit dem Ammonsalz geimpft. Man erhält so glänzende, hellgelbe, monokline Krystalle des Kaliumsalzes, $K_2O\,3MoO_3MoO_4 + 3H_2O$. Baerwald [3]) hat angenommen, dafs in diesen Salzen das Wasserstoffsuperoxyd als Analogon des Krystallwassers existirt. Für diese Annahme spricht das dem Wasserstoffsuperoxyd analoge Verhalten gegen Kaliumpermanganat und zu Chromsäure und die Unbeständigkeit gegen Alkalien.

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 17, 73—81. — [2]) JB. f. 1893, S. 581. — [3]) JB. f. 1884, S. 413; f. 1885, S. 524.

Ebenfalls wurde die Kaliumdichromat-Anilinreaction auf Wasserstoffsuperoxyd erhalten. Dagegen spricht die gelbe Farbe der Lösungen und die Thatsache, dafs das Verhältnifs von Mo zum Sauerstoff constant bleibt, selbst wenn das Salz drei Wochen über Phosphorpentoxyd im Vacuum aufbewahrt wurde. Es war dabei nur Wasser und Ammoniak entwichen. Für das Ammonmolybdat und die Permolybdate werden folgende Formelbilder aufgestellt:



Die rothen und gelben Salze zeigen die Zersetzungspunkte von 105 bezw. 170°, das Kaliumsalz den Zersetzungspunkt 180°. Von den Ammonsalzen gab nur das sauerstoffärmere in concentrirter Lösung mit Natriumphosphat einen Niederschlag. *Mr.*

W. Muthmann und W. Nagel. Ueber Ozomolybdate [Permolybdate] [1]). — Da mit der Bezeichnung Permolybdat eine bestimmte Oxydationsstufe des Molybdäns zu bezeichnen wäre, führen Verfasser für die im vorstehenden Referat genannten Verbindungen den Namen Ozomolybdate ein, wobei *Ozo* die Gegenwart des Sauerstoffdoppelatoms $\begin{matrix} O \\ | \\ O \end{matrix}\!>$ andeuten soll. Danach wären die früher beschriebenen Verbindungen als Kaliumozotrimolybdat, Ammoniumheptozoheptamolybdat bezw. Ammoniumdiozoheptamolybdat zu bezeichnen. Molybdänsäure löst sich allmählich in 25 proc. Wasserstoffsuperoxyd auf, entgegen den Angaben von Péchard, und aus dieser Lösung konnte die *Ozomolybdänsäure*, $H_2MoO_5 + x H_2O$,

[1]) Ber. 31, 1836—1844.

als orangerothes amorphes Pulver erhalten werden. An der Luft ist die Säure vollkommen beständig. Gegenüber den Halogenwasserstoffsäuren verhält sich die Säure genau wie die Ueberschwefelsäure. Hypochlorit und Silberoxyd werden unter Sauerstoff- und Ozonentwickelung heftig reducirt. Rubidiumtrimolybdat wurde durch Zusammenschmelzen von Rubidiumcarbonat mit Molybdäntrioxyd dargestellt. Die weifse krystalline Schmelze wurde mehrfach mit Wasser ausgekocht. Zurück blieb das wasserfreie Trimolybdat. Der erste Wasserauszug gab beim Concentriren über Schwefelsäure weifse Nadeln des Salzes $Rb_2 Mo_3 O_{10} + H_2O$. Bei längerem Kochen des wasserfreien Trimolybdats geht dieses in Lösung und beim Abkühlen entstand das $^7/_3$ fach saure Salz. Löst man 10 g wasserfreies Rubidiumtrimolybdat in 25 proc. Wasserstoffsuperoxyd in der Wärme, so erhält man zunächst ein amorphes gelbrothes Product, das bei der Analyse die Formel $3 Rb_2O\ 10 MoO_4\ 14 H_2O$ gab. Die Mutterlauge gab sternförmige citronengelbe Nadeln der Zusammensetzung $Rb_2O\ 2 MoO_3\ MoO_4\ 3 H_2O$, die sich aus wasserstoffsuperoxydhaltigem Wasser umkrystallisiren lassen. Mit dem $^7/_3$ fach saurem Salz und 5 proc. Superoxydlösung wurden aufser vorstehendem Salz in der Mutterlauge ein in schönen monoklinen Tafeln krystallisirendes Salz der Formel $3 Rb_2O\ 5 MoO_3\ 2 MoO_4\ 6 H_2O$ erhalten. Einmal wurde auch mit sehr verdünnter Trimolybdatlösung und 5 proc. Superoxydlösung das Salz $Rb_2O\ 3 MoO_3\ MoO_4\ 4 H_2O$ in hell citronengelben undeutlichen Krystallen erhalten. — Beim Zusammenschmelzen von Cäsiumcarbonat mit Molybdänsäure im Molekülverhältnifs 1 : 3 entstand kein Trimolybdat, sondern es hinterblieb beim Auslaugen ein wasserfreies Tetramolybdat. In den Lösungen befand sich ebenfalls ein tafliges Tetramolybdat mit 2 Mol. H_2O. Beim Lösen dieses Tetramolybdats in Wasserstoffsuperoxyd entsteht zunächst ein in heifsem Wasser unzersetzt lösliches amorphes Tetraozosalz, $Cs_2O \cdot 4 MoO_4\ 6 H_2O$, von orangerother Farbe. In der Mutterlauge war ein gelbes krystallisirtes Salz der Formel $3 Cs_2O\ 7 MoO_3\ 3 MoO_4\ 4 H_2O$ vorhanden. Auch aus dieser Untersuchung geht hervor, dafs so einfache Salze, wie Péchard sie beschrieben hat, nicht existiren. Auffallend ist die Analogie zwischen Ammonium- und Rubidiumverbindungen, was vielleicht auf die nahe Uebereinstimmung der Molekular- bezw. Atomvolume zurückzuführen ist. Die von Melikoff und Pissarjewsky [1]) beschriebenen Verbindungen konnten Verfasser nicht analysenrein erhalten. *Mr.*

---

[1]) JB. f. 1898, S. 654.

P. Melikoff und L. Pissarjewsky. Permolybdate[1]). — Verfasser wenden sich gegen Muthmann und Nagel, die das saure übermolybdänsaure Kalium, $\frac{K_2O_2}{H_2O_2}>MoO_4$, nach den Angaben der Verfasser nicht erhalten konnten und theilen ihre Darstellungsmethode nochmals in ausführlicher Form mit. Der Meinung von Muthmann und Nagel, dafs die Verbindung Wasserstoffsuperoxyd beigemengt enthält, scheint hinfällig gegenüber der Thatsache, dafs auch bei Anwendung eines grofsen Ueberschusses an Wasserstoffsuperoxyd dasselbe Product von constanter Zusammensetzung entsteht. Das Salz ist im Gegensatz zu der von Muthmann erhaltenen Substanz absolut nicht hygroskopisch. Für die Existenz von salzartigen Verbindungen spricht auch das Vorhandensein einer Verbindung $\frac{(NH_4)_2}{H_2}>TiO_7$, die im Gegensatz zur Uebertitansäure mit verdünnter Schwefelsäure Wasserstoffsuperoxyd entwickelt. *Mr.*

L. A. Hallopeau. Ueber die Darstellung von krystallisirtem Wolfram durch Elektrolyse[2]). — Die Elektrolyse des Natrium- und Kaliumwolframats führt zu Wolframylwolframaten. Dagegen kann man aus Lithiumparawolframat krystallisirtes Wolframmetall gewinnen. Zu dem Zwecke setzt man im Porcellantiegel geschmolzenes Lithiumparawolframat während dreier Stunden einem Strome von 3 Amp. und 15 Volt aus und behandelt den Rückstand mit heifsem Wasser mit concentrirter Salzsäure und mit Alkali. Nach dem nun folgenden Waschen mit Wasser hinterbleiben schön metallisch glänzende Krystalle von *Wolfram*, das etwas Platin von den Elektroden aufgenommen hat. Die erhaltenen Krystalle sind den Nadeln des Siliciums ähnlich. Eisenelektroden liefsen sich an Stelle von Platin nicht verwenden, da sie von dem Schmelzflufs angegriffen wurden. *Mr.*

L. A. Hallopeau. Einwirkung von Metallsulfaten auf Kaliumparawolframat[3]). — Concentrirt man molekulare Lösungen von Kaliumparawolframat und Magnesiumsulfat, so scheidet sich ein Doppelsalz der Formel $12\,WO_3\,5\,(^2/_3K_2O + {}^1/_3\,MgO) + 24\,H_2O$ aus. Dies Salz ist in kaltem Wasser fast unlöslich, kann aber aus warmem Wasser umkrystallisirt werden und wird dann in kleinen, parallel auslöschenden Prismen, die bisweilen hexagonalen

---

1) Ber. 31, 2448—2451. — 2) Compt. rend. 127, 755—756; Bull. soc. chim. [3] 19, 997—998. — 3) Compt. rend. 127, 620—621; Bull. soc. chim. [3] 19, 955—956.

Tafeln gleichen, erhalten. Bei 100° werden 17 Mol. Wasser ausgetrieben. Das Kaliummanganparawolframat, $12WO_3 3K_2O 2MnO 16H_2O$, fällt sofort als weifslichgelber, vollkommen unlöslicher Niederschlag beim Vermischen molekularer Mengen Mangansulfat und Kaliumparawolframat aus. Unter dem Mikroskop erkennt man kleine rhombische Prismen mit starker Doppelbrechung. Bei 100° werden 10 Mol. Wasser abgegeben. Mit Zinksulfat wurde ein leicht lösliches Doppelsalz erhalten, das nicht rein zu erhalten war, da mit ihm immer Kaliumparawolframat auskrystallisirte. Mit Cadmiumsulfat wird ein amorpher Niederschlag erhalten. Ebenso verhalten sich andere Sulfate, nur enthalten die Niederschläge häufig noch WO_3, besonders wenn das Sulfat sauer war. *Mr.*

L. A. Hallopeau. Einwirkung von Wasserstoff auf Kaliumparawolframat [1]). — Läfst man bei Rothgluth über Natriumwolframat Wasserstoff streichen, so erhält man goldglänzende Würfel einer Substanz, die Wöhler als Natriumdiwolframit auffafste, von der aber Malaguti nachwies, dafs sie ein Natriumwolframyldiwolframat der Formel $Na_2O WO_2(WO_3)_2$ ist. Eine entsprechende Kaliumverbindung hat dann Laurent in Form kleiner, dem Aussehen nach dem sublimirten Indigo gleichenden Nadeln dargestellt, ohne jedoch weitere Angaben über die Zusammensetzung zu machen. Verfasser hat den Versuch von Laurent wiederholt und ebenfalls Nadeln erhalten, die sehr den Permanganatkrystallen ähneln und deren Analyse eine der Natriumverbindung analoge Formel $K_2O WO_2(WO_3)_2$ ergab. Man arbeitet zweckmäfsig bei Rothgluth, da bei niederen Temperaturen Wolframdioxyd und blaues Oxyd als Nebenproducte entstehen. Bei noch höheren Temperaturen findet man in den Schiffchen glänzendes Wolframmetall. *Mr.*

L. A. Hallopeau. Ueber ein Kaliumwolframylwolframat und über eine neue Herstellungsweise des Wolframdioxyds [2]). — Leitet man über Kaliumparawolframat bei möglichst hoher Temperatur einen langsamen Wasserstoffstrom während dreier Stunden, so erhält man eine violette Masse, die man mit kochendem Wasser, concentrirter kalter Salzsäure und endlich mit 50 proc. Pottaschelösung behandelt. Man erhält so violette Prismen mit kupfrigem Glanz, die die Zusammensetzung $K_2O WO_3 + WO_2 WO_3$ besitzen. Erhitzt man, statt wie im

[1]) Compt. rend. 127, 57—58. — [2]) Bull. soc. chim. 19, 746—749.

vorigen Versuch in Glasröhren, in Porcellanröhren bei sehr starker Rothgluth, so wird das Wolframat bis zum metallischen Wolfram reducirt. Behandelt man Lithiumparawolframat auf dieselbe Weise, so erhält man keine analoge Verbindung, sondern das Wolfram geht fast vollständig in WO_2, das Dioxyd, über. Da das Lithiumparawolframat circa 95 Proc. Wolframsäure enthält, so ist es gutes Ausgangsmaterial für das Dioxyd. Lithiumparawolframat erhält man durch Auflösen von Wolframsäure in warmer Lithiumcarbonatlösung und nachherigem schwachen Ansäuren. Beim Eindampfen scheiden sich rhomboidale grofse Prismen aus, die sehr leicht löslich sind. *Mr.*

L. A. Hallopeau. Ueber krystallisirtes Wolframdioxyd und über ein Lithiumwolframylwolframat [1]). — Reducirt man Wolframsäure bei höherer Temperatur zu dem Dioxyd, so erhält man nur amorphe Producte. Dagegen liefert Lithiumparawolframat im Gegensatz zum Kalium- und Natriumsalz, bei höherer Temperatur ein anscheinend reguläres Dioxyd bei der Reduction mit Wasserstoff. In reinem Zustande stellt das so erhaltene Dioxyd ein braunes Pulver mit kupfrigem Reflex dar, das aus sehr kleinen, vollkommen undurchsichtigen Octaëdern besteht. Da das Lithiumparawolframat 94,89 Proc. Wolframsäure enthält, so ist die Ausbeute eine sehr gute, und vor allen Dingen wird ein Dioxyd erhalten, das viel reiner ist als auf anderem Wege dargestelltes. Das krystallisirte Dioxyd ist aufser gegen Salpetersäure vollkommen beständig gegen Säuren und Alkalien. Im Sauerstrom erhitzt, verbrennt es zu krystallisirter Wolframsäure. — Will man aus Lithiumparawolframat analog wie beim Kalium- und Natriumsalz eine Wolframbronze erhalten, so darf man also nicht mit Wasserstoff reduciren, dagegen gelingt die Darstellung einer solchen Bronze beim Erhitzen in Gegenwart von Zinn. Man erhält ein tiefblaues Product in mikroskopischen Prismen, das an der Luft allmählich grau wird. Die Zusammensetzung entsprach der Formel $Li_2OWO_3 + WO_2(WO_3)_3$. *Mr.*

E. Winterstein. Ueber die Herstellung reiner Phosphorwolframsäure [2]). — 4 kg möglichst carbonatfreies Natriumwolframat werden in 4 Liter heifsem Wasser gelöst und mit 1 kg ammonfreiem Natriumphosphat, Na_2HPO_4, versetzt und bis zur vollkommenen Lösung erwärmt. Man verdünnt dann die warme

---

[1]) Compt. rend. **127**, 572—574; Bull. soc. chim. [3] **19**, 954—955. — [2]) Chemikerzeit. **22**, 539.

Lösung mit 1 Liter Wasser, säuert mit Schwefelsäure sehr schwach an und dampft bis zur beginnenden Krystallisation ein. Nach 24- bis 36 stündigem Stehen giefst man vom Glaubersalz ab und seiht die syrupöse Lösung durch. Man erhält so eine ölige Säure von $d = 1,8$ bis 2,0, die nach Drechsel behandelt wird, indem man 200 bis 300 ccm Säure im Scheidetrichter mit 400 bis 600 ccm Aether und dann mit kalter 70 proc. Schwefelsäure versetzt. Die freie Phosphorwolframsäure, bezw. ihre ätherische Lösung fällt dann in schweren, hellgelben Tropfen zu Boden, die abgelassen werden. Das Ausziehen mit Aether wird wiederholt und schliefslich nochmal mit Wasser und Aether behandelt. Dann wird der Aether verjagt und in die dunkelgefärbte Masse Chlor eingeleitet, bis die Flüssigkeit hellgelb ist. Beim Erkalten krystallisirt reine Phosphorwolframsäure aus. Weitere Mengen erhält man aus der Mutterlauge. Aus obiger Menge wurden so 2,3 krystallisirte Säure erhalten. *Mr.*

G. Wyrouboff. Untersuchungen über die Silicowolframate [1]). — Um für die Bestimmung der Valenz der Metalle einen weiteren Anhaltspunkt zu gewinnen, wie es die Alaune für die Dreiwerthigkeit, die Sulfate oder Doppelsulfate für die Zweiwerthigkeit bieten, untersucht Verfasser eine grofse Anzahl gut krystallisirter Salze der Marignac'schen Kieselwolframsäure, welche nach dem Verfasser vierbasisch ist, weil die beiden Wassermoleküle erst bei 370° unter Zerfall der Säure entweichen. Dieselbe bildet zwei Hydrate $W_{12}SiO_{40}H_4 . 31 H_2O$ und $W_{12}SiO_{40}H_4 . 24 H_2O$. Die mannigfachen Aehnlichkeiten, welche sich in der Reihe der kieselwolframsauren Salze, auch zwischen solchen von Metallen zeigen, denen man eine verschiedene Werthigkeit zuschreibt, lassen dem Verfasser die älteren Ansichten über die Valenz gewisser Metalle als richtiger erscheinen, und demgemäfs betrachtet er Lithium, Cer, Lanthan, Didym, Yttrium und Thorium als zweiwerthig, Beryllium und Uran als dreiwerthig. *Op.*

P. Melikoff und L. Pissarjewsky. Ueber die Salze der Ueberwolframsäure und der Uebermolybdänsäure [2]). — Die Untersuchungen der Verfasser an der Ueberuransäure machten es wahrscheinlich, dafs alle Säuren dieses Typus die Eigenschaft besitzen, sich mit Metallhyperoxyden zu salzartigen Verbindungen zu vereinigen. Als Ausgangsmaterialien dienten die Hyperwolframate und -molybdate, die man nach der Methode von Péchard

---

[1]) Bull. soc. franç. d. minér. **19**, 219—354; Ref. Zeitschr. Kryst. **29**, 659—678. — [2]) Ber. **31**, 632—636; J. russ. phys.-chem. Ges. **30**, 479—483.

erhält. Die Lösungen dieser Salze wurden auf — 2° abgekühlt, und es wurde unter beständiger Abkühlung Wasserstoffsuperoxyd und Basis hinzugefügt. Man fällt dann mit auf — 12° abgekühltem Alkohol, läfst einige Minuten stehen und filtrirt durch einen abgekühlten Trichter und wäscht mit Alkohol und Aether nach. Das auf Thonplatten getrocknete Material wird analysirt. Die Salze scheiden aus Jodkalium Jod ab. Mit concentrirter Schwefelsäure entwickeln sie Ozon, mit verdünnter Wasserstoffsuperoxyd. Das *überwolframsaure Natriumsuperoxyd*, $Na_2O_2WO_4H_2O_2 + (Na_2O_2)_2 WO_4 . 7H_2O_2$, ist ein gelbes Pulver und wird durch Stehen an der Luft weifs, wobei Sauerstoff und Wasser entweichen. Beim Lösen in Wasser bildet sich Sauerstoff, und die Lösung enthält Wasserstoffsuperoxyd. Nimmt man nicht wie oben das Molekülverhältnifs von Natriumperwolframat zu Natronlauge wie 1 : 3, sondern verwendet man nur die Hälfte Lauge und nimmt man sechsfachen Ueberschufs an Wasserstoffsuperoxyd, so erhält man das gelbe *saure überwolframsaure Natriumsuperoxyd*, $Na_2O_2WO_4H_2O_2$. Verhält sich wie das neutrale Salz. Verpufft beim Erwärmen. Das *überwolframsaure Kalium*, $K_2O_4WO_4H_2O_2$, ist gelb und explodirt beim Reiben oder raschen Erwärmen. Trotzdem ist es an der Luft viel beständiger als die Natriumverbindung und entwickelt mit Wasser weniger energisch Sauerstoff. *Saures übermolybdänsaures Kaliumhyperoxyd*, $K_2O_2MoO_4H_2O_2$, fällt als ziegelrothes Pulver aus, das bald verblafst und schliefslich gelb wird. Beim Verreiben und auch in dichten Massen von selbst explodirt das Salz. Das entsprechende Natriumsalz ist ein gelbes, äufserst zersetzliches Oel, das sich schon bei — 10° zersetzt und daher nicht zur Analyse gebracht werden konnte. *Mr.*

Ed. Defacqz. Ueber ein Wolframjodid [1]). — Verfasser leitet über Wolframhexachlorid einen Strom von Jodwasserstoff bei 400°. Man erhält so eine braune, unschmelzbare Masse, der man mit Schwefelkohlenstoff etwas freies Jod entzieht. Die Substanz ist in Wasser, Schwefelkohlenstoff und Alkohol unlöslich und besitzt die Zusammensetzung WJ_2. Erhitzt man die Substanz an der Luft, so bilden sich Jod und Wolframsäure. Die Dichte beträgt 6,9 bei 18°. Gegen Wasserstoff ist die Substanz sehr beständig, selbst bei 500°, dagegen wird das Jod durch Chlor schon von 250° an verdrängt, ähnlich wirkt Brom bei 350°. Ebenso wirken Schwefel und Phosphor bei höheren Temperaturen ein. Das Wasser zersetzt das Jodid erst beim Sieden unter Bildung eines

[1]) Compt. rend. 126, 962—964.

blauen Oxydes. Erhitzt man das Jodid mit CO_2 bei 500°, so erhält man einen flüchtigen, unschmelzbaren Körper, der an der Luft wie Zunder brennt. Säuren greifen die Substanz nur schwierig an; dagegen ist sie nicht alkalibeständig. *Mr.*

Ed. Defacqz. Ueber ein neues Wolframjodid[1]. — Die Versuche zur Darstellung des oben beschriebenen Dijodids aus Hexachlorid und Jodwasserstoff hatten als untere Entstehungsgrenze die Temperatur von 350 bis 400° ergeben und gezeigt, dafs bei niederen Temperaturen complexe Verbindungen entstehen, während oberhalb 500° Reduction eintrat. Dagegen konnte ein Wolframtetrajodid, WJ_4, erhalten werden, wenn Wolframhexachlorid mit flüssiger Jodwasserstoffsäure mehrere Stunden bei 110° digerirt wurde. Man erhält so eine schwarze, anscheinend krystalline Substanz, die unschmelzbar und nicht ohne Zersetzung flüchtig ist. Das Tetrajodid ist unlöslich in Aether, Terpentin und Wasser und wird von letzterem zersetzt. Unzersetzt löslich ist es in absolutem Alkohol. Die Dichte beträgt 5.2. Bei höherer Temperatur wird die Substanz von Wasserstoff reducirt und es hinterbleibt pyrophorisches Wolfram. Gegen Reagentien, Säuren wie Alkalien, ist das Tetrajodid sehr unbeständig. *Mr.*

P. Williams. Ueber Darstellung und Eigenschaften eines neuen Wolframcarbides[2]. — Das neue Carbid entsteht, wenn ein inniges Gemisch von Kohle, Wolframsäure und Eisen längere Zeit auf Weifsgluth erhitzt wird. Der erhaltene Regulus enthält das neue Carbid neben viel Eisen und einem Doppelcarbid. Die Carbide bleiben beim Auflösen in Salzsäure zurück. Von dem Eisenwolframcarbid geschieht die Trennung mittelst des Magneten, wobei das neue Carbid mit Graphit, der durch Schlemmen entfernt wird, zurückbleibt. Die letzten Spuren von Verunreinigungen werden durch Chlor bei Rothgluth entfernt. Die Formel des Wolframcarbids ist WC; es ist also verschieden von dem von Moissan hergestellten Carbid, W_2C, von dem es sich auch durch seine Beständigkeit gegen Chlor unterscheidet. Das Carbid besteht aus eisengrauen, mikroskopischen Würfeln, die Quarz leicht ritzen und $D_{18} = 15{,}7$ besitzen. Im elektrischen Ofen erhitzt, zerfällt es in W_2C und Graphit. Gegen Reagentien ist die Substanz beständig, ausgenommen gegen Fluor. *Mr.*

H. N. Warren. Ueber die Darstellung von Siliciden des Wolframs, Molybdäns, Chroms und Mangans[3]. — Das zur Dar-

[1] Compt. rend. 127, 510—512. — [2] Daselbst 126, 1722—1724. — [3] Chem. News 78, 318—319.

stellung benöthigte graphitische Silicium wurde dargestellt, indem ein Gemisch von Kryolith und Natriumsilicat durch Aluminium reducirt wurde. Durch die Verwendung von Natriumsalzen ist die Reduction gemäfsigt, während bei Kaliumsilicofluorid die Reduction explosionsartig verlief. Das beim Behandeln mit Salzsäure rückständige Silicium wird mit den Metallen bezw. deren Oxyden unter Zusatz von Reductionsmitteln bei Weifsgluth zusammengeschmolzen. Man erhält so hochprocentige Silicide als gewöhnlich gut krystallisirende Schmelzen, die selbst von Flufssäure schwer angegriffen werden. Ihre Härte nimmt von Mangan nach dem Wolfram hin zu, und zwar ritzen Wolfram- und Molybdänsilicid Quarz, die anderen leicht Glas. *Mr.*

E. Vigouroux. Ueber ein Wolframsilicid [1]). — Man erhält beim Zusammenschmelzen von 100 g Silicium und 200 g Wolfram im elektrischen Ofen ein Silicid, W_2Si_3. Um dieses Silicid aus dem erhaltenen Metallklumpen zu isoliren, entfernt man das metallische Wolfram elektrolytisch durch Einhängen des Regulus als Anode in $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure, während als Kathode Kohle dient. Das Metall geht in Lösung, während das Silicid in glänzenden, metallischen Blättchen sich abscheidet, die zur weiteren Reinigung mit Königswasser und dann mit Ammoniak behandelt werden. Die letzten Spuren von freiem Silicium entfernt man mit Fluorwasserstoff. Das stahlgraue Silicid besitzt die Dichte 10,9 und ist bei sehr hoher Temperatur schmelzbar. Die freien Halogene zersetzen bei höherer Temperatur das Silicid unter Bildung der Halogenide. In Sauerstoff tritt bei 500° lebhafte Verbrennung ein. Von Säuren, selbst von Königswasser, wird es gar nicht angegriffen, wohl aber von einem Salpetersäurefluorwasserstoffgemisch. Schmelzendes Alkali zersetzt das Silicat unter Bildung von Silicowolframaten unter Lichterscheinung. *Mr.*

Albert Granger. Ueber die Herstellung eines Wolframblaues durch Reduction der Wolframate im Porcellanofen [2]). — Die Verwendung des blauen Oxyds, W_2O_5, in der Keramik ist schon, allerdings ohne Erfolg, von Lauth angestrebt worden. Bringt man Glas oder eine Glasur mit Wolframsäure in den Ofen, so wird die Masse durch Abscheidung von Kieselsäure sofort opak. Will man dieses vermeiden, so mufs man genug Wolframsäure zu-

[1]) Compt. rend. 127, 393—395. — [2]) Daselbst, S. 106—107; Bull. soc. chim. [3] 19, 793—795.

setzen, um das ganze Siliciumdioxyd als Silicowolframsäure zu binden. Man würde aber alsdann eine unschmelzbare und poröse Glasur bekommen. Dagegen kann man saure Wolframate vom Typus $M_2O\,4\,WO_3$ als Glasur verwenden, und zwar am besten Gemische des Baryum- und Natriumsalzes, um eine Substanz von hinlänglicher Schmelzbarkeit zu erhalten. Brennt man diese Glasur bei 1250° im Reductionsfeuer auf Porcellan auf, so kann man blaue Nüancen von Hellblau bis Indigo erhalten. *Mr.*

H. Bornträger. Ueber die Uranbestimmung nach A. Patera[1]). — Patera hat eine auch von R. Fresenius in seinem Lehrbuche aufgenommene Analysenmethode für Uranerze angegeben, die darin besteht, dafs man die salpetersaure Lösung des Minerals mit Soda übersättigt und von Unlöslichem abfiltrirt. Im Filtrat ist alles Uran, dafs mit Natronlauge als $NaO.2(Ur_2O_3)$ gefällt, dann geglüht und gewogen wird. Diese Methode ist nur bei reichen Erzen anwendbar, bei ärmeren würden beträchtliche Mengen Kieselsäure mitgefällt werden. Verfasser zieht es daher vor, den geglühten Niederschlag nochmals zu lösen und das Filtrat mit Natronlauge oder Ammoniak zu fällen. Die Menge gefällter Kieselsäure kann selbst bei reicheren Erzen 1,5 bis 3 Proc. betragen. *Mr.*

Sklodowska Curie. Ueber die von Thor- und Uranverbindungen ausgesandten Strahlen[2]). — Verfasserin untersuchte eine grofse Anzahl von Uran- und Thorverbindungen auf ihre Fähigkeit, Luft elektrisch leitend zu machen. Es ergab sich, dafs sämmtliche Uranverbindungen activ sind, und zwar um so mehr, je mehr sie Uran enthalten. Die Thorverbindungen sind sehr stark activ; das Thoroxyd übertrifft sogar das metallische Uran. Ebenso sind Cer, Niob, Tantal in geringerem Grade activ. Die starke Activität des weifsen Phosphors scheint von anderer Natur zu sein als beim Uran, da weder rother Phosphor noch die Phosphate Strahlen aussenden. Sehr bemerkenswerth ist es, dafs die Pechblende und der Chalkolith viel stärker activ sind als reines Uran selbst. Dies ist um so auffälliger, als künstlicher Chalkolith keine hervorragende Activität zeigt. Es erscheint daher möglich, dafs die Activität auf eine Beimengung eines unbekannten Elements zurückzuführen ist. Die Durchdringungsfähigkeit war bei Thoriumstrahlen gröfser als bei Uranstrahlen. Wie zu erwarten, wirken die Uran- und Thorverbindungen deutlich auf die photographische Platte. Die Uranstrahlen sind den Secundärstrahlen der Röntgen-

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 37, 436—437. — [2]) Compt. rend. 126, 1101—1103.

strahlen sehr ähnlich. Auch wurde festgestellt, dafs Pechblende und Thoroxyd unter dem Einflufs von Röntgenstrahlen secundäre Strahlen aussenden. Die Strahlungserscheinungen des Urans und Thors werden so erklärt, dafs der Raum von Strahlen so grofser Durchdringung durchflossen wird, dafs sie nur durch Elemente von sehr hohem Atomgewicht absorbirt werden können. *Mr.*

P. Curie und S. Curie. Ueber eine neue radioactive Substanz, die in der Pechblende enthalten ist [1]). — Verfasser haben versucht, aus der Pechblende durch Fractionirung und Bestimmung des jeweiligen Strahlungsvermögens der Fractionen den activen Körper chemisch zu isoliren. Sie erhielten schliefslich ein Product, das dem Wismuth sehr nahe steht, dessen Sulfid aber in Salpetersäure schwerer löslich ist. Beim Versetzen mit Wasser fällt zuerst der wirksame Bestandtheil aus. Eine Trennung glauben Verfasser dadurch bewirkt zu haben, dafs sie das Rohsulfid im Vacuum bei 700 sublimirten, dabei erwies sich das Wismuthsulfid als schwerer flüchtig. Das wirksame Sulfid schied sich an Stellen der Temperatur 250 bis 300° ab. Das endliche Präparat hatte ein um das 400 fache gröfseres Strahlungsvermögen als das Uran. Verfasser halten dafür, dafs der strahlenden Substanz ein neues Element *Polonium* zu Grunde liegt. Charakteristische Linien im Spectrum wurden jedoch nicht beobachtet. *Mr.*

Zink. Cadmium. Indium.

H. N. Morse und H. B. Arbuckle. Eine Neubestimmung des Atomgewichtes von Zink [2]). — Nachdem Richards und Rogers [3]) gezeigt haben, dafs das beim Glühen von Zinknitrat erhaltene Zinkoxyd noch Gase einschliefst, mufste an der von Morse und Burton [4]) ausgeführten, auf Wägung des Zinkoxyds beruhenden Atomgewichtsbestimmung eine Correction vorgenommen werden. Die Verfasser bestimmten die Menge der in dem Zinkoxyd eingeschlossenen Gase. 1 g Zinkoxyd enthält 0,258 bis 0,329 ccm Gas von 14 bis 35 Proc. Sauerstoffgehalt. Die Zusammensetzung des Gases ist von der Temperatur unabhängig. Als Werth des Atomgewichtes des Zinks ergiebt sich demnach statt 65,328 die Zahl 65,457 (O = 16). *Bdl.*

---

[1]) Compt. rend. 127, 175—178. — [2]) Amer. Chem. J. 20, 195—202. — [3]) JB. f. 1895, S. 861. — [4]) JB. f. 1888, S. 101.

F. Förster und O. Günther. Zur Kenntnifs der Elektrolyse von Zinkchloridlösungen und der Natur des Zinkschwammes [1]. — Zweck der Arbeit ist, festzustellen, unter welchen Bedingungen bei Anwendung löslicher Anoden und bei Stromdichten und Lösungsconcentrationen von den zumeist bei der Zinkelektrolyse üblichen Beträgen ein schwammfreies, gut metallisch aussehendes Zink erhalten werden könne. Als Elektrolysirgefäfs dienten rechteckige Glaskästen von etwa 1 Liter Inhalt, an deren Breitseiten sich die aus oberschlesischem Elektrolytzink (mit 0,03 Proc. Pb und 0,5 Proc. Fe) hergestellten Anoden befanden, die in Säckchen von Filtrirleinwand eingenäht waren. Zwischen ihnen befand sich die aus blankem Zinkblech hergestellte Kathode von 160 bis 180 qcm Oberfläche. Der Elektrolyt wurde aus käuflichem Zinkchlorid hergestellt. Eine neutrale Lösung ergab anfangs einen schönen Zinkniederschlag, aber als sich die Lösung durch basisches Zinkoxyd getrübt hatte, trat reichliche Zinkschwammbildung ein. Als nach dem Vorgange von Ashcroft, sowie Mylius und Fromm der Lösung dadurch ein Gehalt an freiem Chlor gegeben wurde, dafs in die Zersetzungszelle ein schwacher Nebenstrom mit unlöslicher Anode geleitet wurde, wurde der Zinkniederschlag zwar besser, nach einiger Zeit trat aber trotzdem Schwammbildung auf. Diese wurde erst verhindert, als die Lösung gleichzeitig durch Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure ($^1/_{20}$- bis $^1/_{30}$-normal) sauer gehalten wurde. Es gelang so, dauernd einen Zinkniederschlag von schön dichter Beschaffenheit bei einer Stromdichte von 1,0 bis 1,9 Amp/qdm zu erzielen, auch als man an Stelle der Anoden aus reinem Zink solche aus Handelszink anwandte. Da es nicht ausgeschlossen schien, die Ausscheidung des Zinks auch in schwach alkalischer Lösung durchzuführen, wenn nur die Aufnahmefähigkeit für Zinkoxyd durch Steigerung der Temperatur und Concentration erhöht werde, stellten Verfasser Versuche bei 60° in Lösungen an, die im Liter 150 g Zink und 157,7 g Chlor, d. h. 4,82 g Zink als Zinkoxyd, enthielten. Hierbei wurde jedoch der anfangs glatte Niederschlag mit der Zeit immer schlechter. Ashcroft hatte behauptet, dafs bei einer derartigen Elektrolyse — mit unlöslichen Elektroden — bis 50 Proc. Zink mehr, als der Theorie entspricht, ausgeschieden werden. Nach den Versuchen der Verfasser liegt hier eine falsche Angabe von Ashcroft vor. — Nach früheren Untersuchungen entsteht der Zinkschwamm in neutraler oder schwach basischer

[1] Zeitschr. Elektrochem. 5, 16—23.

Zinksulfat- oder Zinkchloridlösung, wenn neben den Zinkionen Wasserstoffionen in solcher Menge entladen werden, dafs durch die Concentration der dabei an der Kathode zurückbleibenden Hydroxylionen das Löslichkeitsproduct von basischem Zinksulfat oder -chlorid oder Zinkhydroxyd überschritten wird. Scheiden sich diese Salze neben metallischem Zink aus, so stören sie dessen Krystallisation und die Absetzung eines gleichmäfsigen Niederschlages. Mit dieser Erklärungsweise stimmen die Resultate der oben erwähnten Versuche überein. Die von Siemens und Halske vertretene Ansicht, dafs der Zinkschwamm durch die Entstehung von Zinkwasserstoff hervorgerufen werde, ist durch Mylius und Fromm, sowie durch Borchers wiederlegt worden. Verfasser zeigen, wie verwickelt die Bedingungen sind, unter denen Zinkschwamm entstehen kann, dafs sie aber alle auf dieselbe oben erwähnte Grundursache zurückzuführen sind. Insbesondere besprechen sie den Einflufs neutraler Oxydationsmittel auf die Schwammbildung. Insofern sie als Depolarisatoren wirken, befördern sie die Entladung von Wasserstoffionen; aber nur wenn der durch ihre Bethätigung in die Lösung zurückgeführte Wasserstoff nicht die Concentration der Wasserstoffionen erheblich erhöht, werden sie auch die Entstehung schwammförmigen Zinks erheblich begünstigen. Im anderen Fall wird der in die Lösung an der Kathode im Ionenzustand zurückkehrende Wasserstoff mit den zurückgebliebenen Hydroxylionen Wasser bilden und den Zinkschwamm verhindern. Oxydationsmittel der ersteren Art sind Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniumnitrat, von denen ersterer mit kathodischem Wasserstoff Wasser bildet; die NO_3-Ionen des letzteren bilden u. a. Ammoniumionen, welche zur Erhöhung der Concentration der Hydroxylionen beitragen. Oxydationsmittel, welche der Bildung des Zinkschwammes entgegenwirken, sind die Halogene und, wie Verfasser gefunden haben, überschwefelsaures Ammon. *Op.*

Otto Frank. Verfahren zur Gewinnung von Zink und Alkalien oder von Zink, Alkali und Chlor. [D. R.-P. Nr. 95720[1]).] — Zur gleichzeitigen Gewinnung von Zink, Alkali und Chlor auf elektrolytischem Wege wird ein elektrolytisches Zersetzungsbad mit unlöslicher Anode benutzt. Der Anodenraum, durch welchen eine Lösung von Alkalichlorid geleitet wird, ist von dem Kathodenraum, durch den eine alkalische Zinklösung ($ZnO . Na_2O$) geführt wird, durch ein Doppeldiaphragma getrennt. Durch den Zwischen-

[1]) Patentbl. 19, 233.

raum dieses letzteren wird gleichzeitig eine Lösung von Alkalichlorid geleitet. Die Elektrolyse ergiebt an der Anode Chlor, im Kathodenraume Zink und Alkalilauge und im Diaphragmenraume gleichfalls Alkalilauge neben etwas Alkalichlorid, welches durch Eindampfen aus der Lauge ausgeschieden wird. *Op.*

W. Hampe. Verfahren zur Herstellung von Mineralfarben, welche neben Zinkoxyd ein anderes Metalloxyd enthalten. [D. R.-P. Nr. 96497 [1]).] — Eine innige Mischung von wasserfreiem Zinksulfat mit einem oder mehreren Sulfaten solcher Metalle, welche, wie Kobalt, Nickel, Mangan und Eisen, in Form ihrer Oxyde Zinkoxyd zu färben vermögen, und mit fein vertheilter Kohle wird auf eine Temperatur von 650° erhitzt. *Op.*

John Armstrong. Verfahren für die Behandlung von zusammengesetzten Erzen, Steinen und anderen Metallsulfiden. [D. R.-P. Nr. 98279 [2]).] — Zur gleichzeitigen Gewinnung der Metalle aus zusammengesetzten zinkhaltigen, sulfidischen Erzen oder dergleichen werden letztere mit einer dem Schwefelgehalt des Erzes entsprechenden Menge einer Mischung von Kohle, Alkali oder Alkalisalz (Aetzalkali, Alkalicarbonat oder -nitrat) und Kalk versetzt und unter Luftabschlufs in einem Muffelofen oder anderen hierzu geeigneten Oefen zweckmäfsig in Gegenwart reducirender Gase oder Flammen erhitzt. Hierbei bildet sich aus dem Zuschlag freies Alkalimetall, welches den Schwefel der Metalle an sich reifst und die Metalle in Freiheit setzt, wobei das Zink abdestillirt, während die übrigen Metalle als solche sich abscheiden. Das Alkali kann aus dem gebildeten Alkalisulfid in bekannter Weise auf Alkali oder Alkalicarbonat verarbeitet und in den Procefs zurückgegeben werden. *Op.*

Carl Th. Mörner. Zur Zinkfrage. [Notiz [3]).] — Lehmann hat vor Kurzem auf Grund von Versuchen die Ansicht ausgesprochen, dafs dem Zink eine verhältnifsmäfsig geringe Schädlichkeit zukomme. Verfasser konnte diese Ansicht bestätigen. Ein Brunnenwasser, das einen eigenthümlichen Geschmack aufwies, gab nach dem Zusatze von Ferrocyankalium und schwachem Ansäuern in einer halben Minute deutliche Opalescenz, die an Stärke mit der Zeit zunahm. Im Laufe einer Viertelstunde ergab sich ein blauweifser, flockiger Niederschlag, der nach einigen Stunden sich zu Boden setzte. Erhitzen des Wassers durch längere Zeit brachte den gröfseren Theil des Zinks zur Ausfällung. Das Zink

[1]) Patentbl. **19**, 275. — [2]) Daselbst, S. 630. — [3]) Arch. Hyg. **33**, 160.

wird als Carbonat durch einen Ueberschufs an Kohlensäure im Wasser gelöst erhalten. Nach der quantitativen Analyse enthielt das Wasser im Liter 0,008 g Zn oder 0,015 g $ZnCO_3$. Es wurde constatirt, dafs das Zink nicht zufällig, wie z. B. durch eine galvanisirte Röhrenleitung, in das Wasser gekommen war, sondern aus den tieferen Erdschichten herrühren mufs. Eine Lagerstätte von Zinkerz in der Gegend ist nicht vorhanden. Das untersuchte Wasser wurde seit mehr als einem Jahre zum Trinken und für den Hausgebrauch verwendet, ohne dafs Erkrankungen eintraten. *Dz.*

Franz Hundeshagen. Ueber rasche Veränderung von Wasserproben bei Aufbewahrung in Zinkgefäfsen [1]). — Werden zur Analyse bestimmte Wasserproben in Zinkgefäfsen aufbewahrt, so ergiebt sich, dafs Zink sich unter dem gleichzeitigen Einflusse des vom Wasser aus der Luft absorbirten Sauerstoffes und der freien und halbgebundenen Kohlensäure sehr leicht oxydirt und dafs das entstandene Zinkoxyd durch Bindung von Kohlensäure die Bicarbonate allmählich in Monocarbonate überführt und so zur Abscheidung bringt. Es wird also die Carbonathärte bedeutend vermindert. Zinkgefäfse sollten daher zum Versand oder zur Aufbewahrung von für die Analyse bestimmten Wasserproben nicht verwendet werden. *Dz.*

H. Wefers Betting und J. van Eyk. Zink im Fleisch [2]). — Es wird vor dem Gebrauche verzinkter Eisengeräthe zur Aufbewahrung oder Zubereitung von Speisen gewarnt, da schon durch Wasser, stärker durch Kochsalzlösung und verdünnte Säuren (Milchsäure) Zink in Lösung geht, die Speisen also zinkhaltig werden. In solchen Gefäfsen gekochtes Kalbfleisch weist eine intensiv rothe Färbung auf. *Dz.*

W. Stahl. Ueber Gewinnung von zinkhaltigen Farbstoffen und Blancfix bei Verarbeitung zinkhaltiger Kiesabbrände [3]). — Die bei der Verarbeitung zinkhaltiger Kiesabbrände resultirenden Extractionslaugen können mit guten Ergebnissen nicht zur Darstellung von unreinem Zinkoxyd oder Zinkchlorid verwendet werden. Dagegen ist es möglich, diese Laugen mit Vortheil in der Weise zu verarbeiten, dafs dieselben nicht nur auf die genannten Rohproducte, sondern auch auf die werthvollen, zinkhaltigen Farbstoffe verarbeitet werden. Die geklärten, vom

---

[1]) Zeitschr. öffentl. Chem. 4, 493. — [2]) Nederl. Tijdschr. Pharm. 10, 16—19. — [3]) Berg- u. Hüttenm. Zeitg. 57, 1—4.

Schlamm befreiten Laugen werden zunächst mit Zinkabfällen versetzt und mittelst Wasserdampf erwärmt, um etwa vorhandene, geringe Mengen von Gold, Silber, Kupfer, Blei, Cadmium u. s. w. möglichst zu fällen. Der Metallschlamm wird auf bekannte Weise auf die vorhandenen Metalle verarbeitet, während die Lauge in Bottichen mit einer ausreichenden Menge Schwefelnatriumlösung versetzt wird, behufs Fällung der noch vorhandenen Blei-, Kupfer-, Cadmiummengen (event. As, Sb, Ni, Co). Diese Fällung ist erforderlich, damit die darzustellenden zinkhaltigen Farbstoffe keinen grauen oder gelben Stich aufweisen. Die Laugen werden nun in Bassins unter Zusatz von etwas Chlorkalk zur Oxydation des Ferrosalzes mittelst Wasserdampf erhitzt und mit überschüssiger Abfallsoda und noch etwas Chlorkalk versetzt und in der Wärme auf diese Weise Eisen, Mangan und ein Theil des Zinks abgeschieden. Man trennt den Niederschlag mittelst Filterpresse von der Flüssigkeit und erhält nun eine zinkhaltige Lauge, die sich zur Darstellung von Zinkweifs, Zinksulfid, Lithopone und Blancfix bester Qualität eignet, und einen zinkhaltigen Rückstand, der in der Filterpresse mit Sodalösung, hierauf mit Wasser gewaschen wird. Der geglühte Rückstand kann in Zinkwerken mit Galmei oder Röstgut gemengt der Röstreductionsarbeit zur Gewinnung von Zink unterzogen werden. Die Herstellung der oben genannten Zinkverbindungen bezw. zinkhaltigen Farbstoffe aus der gereinigten Zinklauge wird des Näheren beschrieben. *Dz.*

G. de Chalmot. Die Einwirkung von Zink auf Kupfersilicid [1]. — Kupfer und Silicium haben nur geringe Affinität zu einander; die Verbindung Cu_2Si wird durch viele Agentien leicht zersetzt. Von früher war bekannt, dafs Schwefel auf das Kupfersilicid in der Weise einwirkt, dafs Silicium in Freiheit gesetzt wird. Aehnlich verhält sich metallisches Zink. Die Reaction ist keine vollständige; je mehr Zink angewendet wird, desto mehr Silicium wird von der Verbindung abgeschieden. Die Reaction zeigt, dafs die Affinität zwischen Kupfer und Zink gröfser ist als die zwischen Kupfer und Silicium. Das Kupfersilicid ist zweifellos eine chemische Verbindung, da das Silicium in derselben viel activer als freies Silicium ist, indem es sehr leicht oxydirbar ist; während das Kupfer in der Verbindung von Quecksilber nicht gelöst wird, löst es sich leichter in verdünnten Säuren als metallisches Kupfer. Es kann daher aus der Einwirkung von Zink auf Kupfersilicid der Schlufs gezogen werden, dafs das

[1]) Amer. Chem. J. 20, 437—444.

Messing eine bestimmte chemische Verbindung enthält. Die Verbindung zwischen Kupfer und Zink, welche am meisten Kupfer enthält, ist wenig verschieden von derjenigen, welche der Formel $ZnCu_3$ entspricht. Zinn und Antimon greifen Kupfersilicid nicht an. Das in Freiheit gesetzte Silicium ist immer krystallinisch. Wahrscheinlich löst es sich im Zink oder in der Kupfer-Zinkverbindung und krystallisirt beim Erkalten aus. Ein zu den Versuchen verwendetes Kupfersilicid hatte die Zusammensetzung 90,53 Proc. Cu, 0,21 Proc. Fe, 9,26 Proc. Si und Spuren von freiem Si, bezw. 50,08 Proc. Cu_2Si, 49,62 Proc. freies Kupfer, 0,30 Proc. Eisensilicid. Das verwendete Zink enthielt 99,69 Proc. Zink. Das Silicid wurde mit steigenden Mengen Zink erhitzt und dann die Mengen des freien Siliciums, die sich gebildet hatten, bestimmt. *Dz.*

Heinrich Paweck. Zwei elektrolytische Zinkbestimmungen [1]). — Verfasser führt die Zinkbestimmung in folgender Weise aus: Aus einem Messingdrahtnetze (Netzdrahtstärke etwa 0,5 mm, Maschengröſse 1 qmm) werden Scheiben von 6 cm Durchmesser ausgeschnitten, mit feuchter Kreide, hierauf mit Wasser gereinigt, kurze Zeit in verdünnte Schwefelsäure gelegt, bis sie eine reine, gelbe Farbe haben. Zwei so gereinigte Drahtnetze schiebt man mit ihren Mittelmaschen im gegenseitigen Abstande von etwa 12 mm auf einen Messingdraht, der etwa 10 cm lang und 1 mm stark ist. Die so hergestellte Doppelelektrode wird nun ein für alle Mal elektrolytisch amalgamirt, indem man sie als Kathode in ein Bad bringt, welches im Gesammtvolumen von 200 ccm etwa 0,6 g Quecksilberchlorid und 3 bis 5 ccm concentrirte Salpetersäure enthält. Ein Strom von 0,1 bis 0,2 Amp. scheidet in ungefähr einer Stunde die genügende Menge Quecksilber in fein vertheiltem, fest haftendem Zustande ab. Die elektrolytische Bestimmung in weinsaurer alkalischer Lösung ist in etwa drei bis vier Stunden beendigt. Bei Anwendung des amalgamirten Messingdrahtnetzes gelingt es auch, die Fällung des Zinks aus saurer Lösung mit gutem Resultate zu erzielen. Der neutralen Zinklösung werden einige Tropfen concentrirter Schwefelsäure, sowie ein Ueberschuſs von Kalium- oder Natriumsulfat zugesetzt. Es wurde immer so gearbeitet, daſs gleichzeitig mit dem Einsenken der Messingelektrode in das Bad der Stromschluſs erfolgte und die Spannung etwa 3,5 Volt betrug. Nach dem Stromschlusse

[1]) Oesterr. Zeitschr. Berg- u. Hüttenw. 45, 570—573; Zeitschr. Elektrochem. 5, 221—224.

stellt man die Spannung der Zelle auf 3,6 Volt ein, welche im Laufe der Elektrolyse auf 3,5 Volt sinkt. *Dz.*

E. Murmann. Bemerkungen zur Bestimmung des Zinks und Mangans als Sulfid [1]). — Die Bestimmung des Zinks und Mangans durch Ausfällen der Schwefelverbindungen und Glühen des Niederschlages im Wasserstoffstrome hat die Unannehmlichkeit, dafs das Filtriren und Auswaschen lange dauert und das Filtrat häufig trüb durchs Filter geht. Verfasser nimmt die Fällung der Sulfide nach Zusatz von Quecksilberchlorid vor, wobei das fein vertheilte Zink- oder Mangansulfid durch das Schwefelquecksilber mitgerissen wird, sich rasch absetzt und klar filtriren läfst. Das Quecksilbersulfid verflüchtigt sich beim späteren Glühen leicht und vollständig. Bei kleinen Mengen Niederschlag empfiehlt es sich, die Poren des Filters durch etwas warm gefälltes und durch Decantation ausgewaschenes Quecksilbersulfid zu verkleinern. Zur Filtration soll der vom Verfasser vorgeschlagene „Rohrtiegel" verwendet werden, der aus einem Tiegel mit Siebboden und angesetzter Röhre besteht. Die angeführten Beleganalysen zeigen die Brauchbarkeit des Verfahrens, das auch beim Zinnoxydhydrat mit gutem Erfolge versucht wurde. *Dz.*

H. N. Morse und H. B. Arbuckle. Das Atomgewicht von Cadmium [2]). — Verfasser bringen ähnlich, wie sie bei der Atomgewichtsbestimmung des Zinks eine Correction betreffs des von Richards und Rogers [3]) constatirten Gasgehaltes des Zinkoxyds vorgenommen haben, eine Correction bei der von Morse und Jones [4]) ausgeführten Atomgewichtsbestimmung des Cadmiums an. Cadmium wurde in Nitrat übergeführt, dieses durch Erhitzen auf höchstens 800° in Oxyd verwandelt. Das Verhältnifs von Metall zu Oxyd gab nach Abzug der Gewichtszunahme durch das occludirte Gas das Atomgewicht des Cadmiums an. 1 g des Cadmiumoxyds enthielt im Mittel 0,253 ccm Gas, und dieses besteht aus etwa 20 Proc. O und 80 Proc. N. Das Gas entweicht weder im Vacuum noch beim Erhitzen unter Wasser im Vacuum. Dagegen wird es rasch abgegeben, wenn man das Oxyd im Vacuum mit verdünnter Schwefelsäure behandelt. Das uncorrigirte Atomgewicht wurde bei neun Bestimmungen im Mittel zu 112,084 gefunden. Diese Zahl steigt auf 112,377 durch die Correction für den Gasgehalt, stimmt also mit den Werthen 112,39 und 112,38

[1]) Monatsh. Chem. 19, 404—405; Wien. Akad. Ber. 107, II, 434—435. — [2]) Amer. Chem. J. 20, 536—542. — [3]) JB. f. 1895, S. 861. — [4]) JB. f. 1892, S. 82.

überein, welche Bucher (Dissertation 1894) in seiner Arbeit über das Cadmiumbromid und -chlorid erhalten hatte. *Dz.*

Maurice Hamy. Ueber das Spectrum des Cadmiums in einer evacuirten Röhre [1]). — Verfasser bringt eine Fortsetzung seiner Arbeit über das Spectrum des Cadmiums, welches er erhielt, wenn er bei Anwendung seiner beschriebenen Cadmiumlampe die evacuirte Röhre auf ungefähr 295° erhitzte. In den tabellarisch zusammengestellten Resultaten der Untersuchung giebt er die approximativen Werthe für die Gröfse des Lichteindrucks der einzelnen Strahlen auf das Auge, die Verhältnifszahlen der Wellenlängen der verschiedenen Strahlen zu derjenigen des rothen Hauptstrahles und endlich die berechneten Wellenlängen, angefangen von der Wellenlänge des rothen Strahles $\alpha_R = 0{,}64384_{72}$. *Dz.*

William Sutherland. Latente Verdampfungswärme von Zink und Cadmium [2]). — Barus hat experimentelle Angaben gemacht [3]), wonach die latenten Verdampfungswärmen von Zink und Cadmium bestimmt werden können. Der Verfasser hebt hervor, dafs die so erhaltenen Resultate mit den aus der gewöhnlichen thermodynamischen Gleichung berechneten [4]) gut übereinstimmen, und empfiehlt die Methode von Barus als allgemein anwendbar zur Bestimmung von latenten Verdampfungswärmen anderer Körper. *Tl.*

W. Stortenbecker. Elektrolytische Trennung von Cadmium und Eisen [5]). — Man löst das Salzgemisch in etwa 100 ccm Wasser, welches vorher mit ein paar Tropfen verdünnter Schwefelsäure schwach sauer gemacht worden ist, setzt 2 bis 3 g reines Cyankalium zu und erhitzt bis zur klaren Lösung. Die auf 200 bis 250 ccm verdünnte Flüssigkeit wird kalt elektrolysirt mit schwachem Strome. ($N.\text{-}D_{100} = 0{,}05$ bis 0,1 Amp.) Wenn neben dem Ferrosalz wenig oder gar kein Ferrisalz vorkommt, so ist die Cyanidlösung meistens klar. Sind gröfsere Mengen von Ferrisalz vorhanden, so wird die schwach angesäuerte Salzlösung mit Natriumsulfit im Ueberschufs bei gelinder Wärme reducirt. *Dz.*

Heinrich Trey. Nachweis von Cadmium neben Kupfer mittelst Adsorption [6]). — Auf Anregung von W. Ostwald hat Verfasser schon im Jahre 1885 Versuche angestellt, durch Adsorptionsvorgänge veranlafste Scheidungen zu analytischen Zwecken,

---

[1]) Compt. rend. 126, 231—234. — [2]) Phil. Mag. [5] 46, 345—346. — [3]) JB. f. 1890, S. 267. — [4]) JB. f. 1895, S. 63. — [5]) Zeitschr. Elektrochem. 4, 409—410. — [6]) Zeitschr. anal. Chem. 37, 743—747.

speciell unter anderem zum Nachweis von Cadmium neben Kupfer in einer Lösung zu verwenden. Er macht hierbei keinen Gebrauch von der zuerst von Schönbein angegebenen Methode, Streifen von Filtrirpapier in bestimmter Weise einzutauchen, sondern benutzt einen näher beschriebenen und abgebildeten Apparat. Derselbe besteht aus einem U-förmig gebogenen Glasrohre, das an einem Ende trichterförmig erweitert, an dem anderen capillar ausgezogen und abgeschliffen ist. Dasselbe ist an einem Korkstöpsel befestigt. Mittelst eines aus Draht gebogenen Trägers kann man Filtrirpapier auf die capillare Spitze auflegen, so dafs bei Füllung des Glasrohres mit der zu untersuchenden Lösung die bis zur Spitze aufsteigende Flüssigkeit das Filtrirpapier gleichmäfsig, kreisförmig benetzt. Nach einer bestimmten Zeit oder bei Erreichung einer bestimmten Entfernung wird das Papier abgehoben. Zur Erkennung des Cadmiums neben Kupfer wird die Lösung mit wässerigem Ammoniak bis zur Blaufärbung versetzt und entsprechend verdünnt, hierauf in das U-Röhrchen gebracht, ein Stück Filtrirpapier auf die Capillaröffnung gelegt und das Papier, nachdem die Benetzung bis zu 2 cm vorgeschritten ist, abgehoben und über die Oeffnung eines Becherglases mit Schwefelammon gehalten. Es zeigt sich dann die dunkel gefärbte Scheibe von Schwefelkupfer von einer durch das entstandene Cadmiumsulfid mehr oder weniger intensiv gelb gefärbten, breiteren oder schmäleren Zone umgeben. *Dz.*

E. Rimbach. Zur elektrolytischen Bestimmung des Cadmiums [1]). — Fast sämmtliche der in Vorschlag gebrachten Methoden zur Abscheidung des Cadmiums leiden an dem Uebelstande, dafs das Metall mehr oder weniger schwammig zur Abscheidung gelangt. Die von Classen [2]) eingeführte Oxalatmethode besitzt die Unannehmlichkeit, dafs die Abscheidung in heifser Lösung (ca. 70 bis 75°) unter öfterem Ansäuern mit Oxalsäure vorgenommen werden mufs und die fällbare Metallmenge relativ gering ist; die nach Vortmann [3]) vorzunehmende Abscheidung als Amalgam hat das Mifsliche, dafs etwa die sechsfache Menge von Quecksilber mit niederzuschlagen ist und eine etwaige Ungenauigkeit bei der Abscheidung dieser relativ grofsen Metallmenge ganz auf das Cadmium fällt. Hingegen sind nach dem Verfasser bei dem Beilstein-Jawein'schen Verfahren [4]) die Versuchsbedingungen die denkbar einfachsten; das Verfahren erfordert keine Auf-

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 37, 284—290. — [2]) JB. f. 1881, S. 1152. — [3]) JB. f. 1891, S. 2403. — [4]) JB. f. 1879, S. 1052.

merksamkeit und die Menge des niederzuschlagenden Metalles kann nach den angegebenen Versuchszahlen eine ziemlich beträchtliche sein. Der einzige, diesem Verfahren anhaftende Uebelstand, dafs die Dauer der Elektrolyse eine etwas längere ist, wird in sehr zahlreichen Fällen, wo die Elektrolyse über Nacht vor sich gehen kann, kaum in die Wagschale fallen. Die Bestimmung nach diesem Verfahren wird nach Versuchen des Verfassers am besten so ausgeführt, dafs die auf 150 bis 200 ccm verdünnte, eventuell neutralisirte Cadmiumlösung (Chlorid oder Sulfat) nach Zusatz von reinem 98 proc. Cyankalium im Ueberschusse, ca. 3 g, bei gewöhnlicher Temperatur mit einem Strome von 0,02 bis 0,04 Amp. $N.-D_{100}$ (Stromdichte auf je 100 qcm Kathodenfläche) und einer Elektrodenspannung von 3,0 bis 3,3 Volt eine Nacht hindurch, also 12 bis 16 Stunden elektrolysirt wird. Das Metall scheidet sich absolut festhaftend und silberweifs aus. Der Accumulatorenstrom konnte durch einen solchen von drei bis fünf Meidingerelementen ersetzt werden. Die elektrolytische Trennung von Cadmium und Kupfer nach dem Vorschlage von E. F. Smith und L. K. Frankel[1]) gab, mit geringen Modificationen durchgeführt, gute Resultate. Eine bequeme Trennung des Cadmiums von in relativ geringer Menge vorhandenem Magnesium läfst sich bei der Elektrolyse in cyankaliumhaltiger Lösung dadurch bewerkstelligen, dafs man durch Zusatz von Chlorammonium die Fällung des Magnesiums verhindert. *Dz.*

Elizabeth Allen Atkinson. I. Metalltrennung mittelst gasförmiger Bromwasserstoffsäure. II. Indium in Wolframmineralien[2]). — Mit noch besserem Erfolge als im Salzsäurestrom kann man Wismuth, Antimon und Arsen in einem Strom gasförmiger Bromwasserstoffsäure vollständig verflüchtigen und so diese Metalle von anderen trennen. Während die Verflüchtigung von Antimon und Wismuth in Chlorwasserstoff 6 bis 8 Stunden dauert, verflüchtigt sich Antimonbromid in $1^1/_2$ und Wismuthbromid in $2^1/_2$ Stunden; Arsenbromid und -chlorid brauchen beide $1^1/_2$ Stunden. Nach dieser Methode gelingt es, die genannten Metalle von Blei, Kupfer, Silber, Cadmium und Kobalt vollständig zu trennen, und es ist gleichgültig, ob die betreffenden Substanzen in Form von Gemischen oder als Verbindungen, z. B. als Arsenate, vorliegen. Die nicht flüchtigen Metalle hinterbleiben dabei theils als Oxybromide, Blei bildet $PbO.5PbBr_2$, Kobalt bildet Oxybromid, Silber $AgBr$, Cadmium $CdBr_2$, Kupfer Cuprobromid. Die

[1]) JB. f. 1889, S. 2409. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 20, 797—813.

Trennung von Arsen und Eisen gelang nicht. Die Arbeitsweise ist folgende: Man entwickelt Bromwasserstoff durch Eintropfen von Brom auf Anthracen, schickt das Gas durch ein mit Anthracen gefülltes Rohr, um überschüssiges Brom zurück zu halten, trocknet es durch Chlorcalcium und leitet es über die in einem Porcellanschiffchen, welches wieder in ein Verbrennungsrohr geschoben ist, befindliche Substanz. Schon in der Kälte findet lebhafte Einwirkung statt, nach etwa 15 Minuten unterstützt man sie durch Erhitzen, bis keine Verflüchtigung mehr stattfindet. Die flüchtigen Bromide fängt man in Wasser oder, wenn Arsen zugegen ist, in Salpetersäure auf. — Hoppe-Seyler hat im Wolframit von Zinnwald Indium gefunden[1]). Um zu constatiren, ob Indium ein steter Begleiter von Wolframmineralien sei, hat die Verfasserin eine Reihe solcher untersucht, so Wolframit von Cornwall, Hübnerit von Colorado, Scheelit von Neuseeland und von Böhmen, die alle als indiumfrei gefunden wurden. Einzig der Wolframit von Zinnwald enthielt Indium neben Zink, so daſs die Vermuthung Hoppe-Seyler's, der Indiumgehalt rühre von der beigemengten Blende her, richtig erscheint. *Tl.*

Blei.

Cowper-Coles. Raffiniren des Bleies auf elektrolytischem Wege[2]). — Bei dem Verfahren von Keith zum Raffiniren des Bleies auf elektrolytischem Wege wird das Roh- oder Werkblei bei möglichst niedriger Temperatur in eisernen Kesseln geschmolzen, aus denen es abgezapft wird, um in geeignete Formen gegossen zu werden. Die so geformten Stücke werden als Anoden verwendet. Sie werden mittelst Klammern an Metallstäben befestigt und in dicht schlieſsende Beutel aus Musselin gebracht. Die Gefäſse bestehen aus Holz oder Eisen, die Kathoden aus dünnen Metallplatten; der Elektrolyt enthält Bleisulfat in einer wässerigen Lösung von essigsaurem Natrium gelöst. Das auf der Kathode niedergeschlagene Blei, welches krystallinisch ist, fällt ununterbrochen von den Platten ab. Der im Wasser suspendirte Schlamm enthält in der Regel Sb, As, Ag, Cu, Au und Fe. Bei dem Verfahren von Tommasi enthält der Elektrolyt doppeltessigsaures Blei und Alkalihydrat, die Anoden bestehen aus silberhaltigem Werkblei. Die letzteren werden zu Zweien mit einer

[1]) Ann. Chem. 140, 247. — [2]) Elektrochem. Zeitschr. 5, 67—68.

aus Kupfer- oder Aluminiumlegirung hergestellten Kathode, welche die Form einer Scheibe besitzt, angeordnet. Diese Scheiben rotiren mit einer Geschwindigkeit von einer bis zwei Umdrehungen in der Minute. Im oberen Theile der Kathode sind Bürsten angebracht, welche dazu dienen, die kleinen, schwammförmigen Bleikrystalle, die sich während des elektrolytischen Processes bilden und auf der Scheibe niederschlagen, abzusondern. Das Silber wird zusammen mit dem gröfsten Theile des Arsens und Antimons an der Anode ausgeschieden und in Gefäfsen gesammelt. Beim Schmelzen mit salpetersaurem Natron unter Zusatz von etwas Borax wird Arsen und Antimon vom Silber getrennt. Das auf der Anode sich abscheidende Bleisuperoxyd oxydirt, wenn auch langsam, die Essigsäure, weshalb diese von Zeit zu Zeit erneuert werden mufs und daher eine theure elektrolytische Flüssigkeit bildet. Nach dem Vorschlage von Maxwell Lyte wird aus dem Werkblei durch Ueberführung in das Oxyd und Behandlung des Letzteren mit Salzsäure Bleichlorid hergestellt und dieses im geschmolzenen Zustande einem elektrolytischen Verfahren unterworfen. *Dz.*

Thomas Huntington und Ferdinand Heberlein. Röstreactionsverfahren für Schwefelbleierze. [D. R.-P. Nr. 95601[1]).] — Der Bleiglanz wird mit Calciumoxyd gemischt, unter Luftzutritt auf helle Rothgluth (ca. 700°) erhitzt und sodann ohne Unterbrechung der Luftzufuhr auf etwa 500° abkühlen lassen. Bei dieser Temperatur tritt eine sehr energische Oxydation ein, wobei das Schwefelblei in Bleioxyd umgewandelt wird. Eine weitere Wärmezufuhr ist hierbei nicht erforderlich. *Op.*

L. Vanino und F. Treubert. Ueber die Einwirkung von alkalischer Zinnchlorürlösung auf Bleisalze[2]). — Eine genügende Menge Zinnchlorür und ein Ueberschufs von Natronlauge fällt aus Bleisalzlösungen alles Blei als Metall aus. Durch Decantation mit verdünnter Schwefelsäure wird das ausgefällte Blei von Zinn befreit, ohne selbst wesentlich angegriffen zu werden. Die gefundenen Resultate zeigen gute Uebereinstimmung mit den berechneten Werthen. *Dz.*

Leopold Schneider. Die Bestimmung des Bleies in Bleierzen[3]). — Die Genauigkeit der verschiedenen Bleibestimmungsmethoden ist im Allgemeinen keine grofse. Verfasser hat Versuche über die Fehlerquellen der einzelnen Methoden angestellt.

[1]) Patentbl. 19, 488. — [2]) Ber. 31, 1118—1119. — [3]) Oesterr. Zeitschr. Berg- u. Hüttenw. 46, 431—434.

Eine verläfsliche, brauchbare Titrirmethode für Bleierze ist nicht bekannt. Von den Wägungsformen des Bleies ist die als schwefelsaures Salz die bequemste und gebräuchlichste. Durch die geringe Löslichkeit des Bleisulfates in den vorhandenen Agentien entsteht ein kleiner Abgang in der Analyse. Beim Handel mit Erzen, bei welchen eine Durchschnittsprobe aus grofsen Lieferungen zur Analyse gelangt, wird man auf diese Fehlerquelle Rücksicht nehmen müssen. Die bei der diesbezüglichen Untersuchung vom Verfasser erhaltenen Resultate sind in Tabellen zusammengestellt. Bleisulfat wird durch Salpetersäure in wässeriger Lösung stark dissociirt, wobei reichliche Mengen Blei in Lösung gehen. Schon bei geringem Schwefelsäurezusatz nimmt die Löslichkeit bedeutend ab. Jedoch selbst in stark schwefelsaurer Lösung bedingt ein gröfserer Salpetersäurezusatz noch eine vermehrte Löslichkeit des Bleisalzes. Uebersteigt der Gehalt an freier Salpetersäure nicht 1 Proc., so kann mit Schwefelsäure und schwefelsaurem Ammon eine so genaue Fällung erzielt werden, wie in von Salpetersäure freier Lösung. Weinsäure dissociirt das schwefelsaure Bleioxyd in geringerem Mafse als Salpetersäure. Schwefelsaurer Kalk ist in schwach schwefelsaurem Wasser reichlich löslich, ein gröfserer Zusatz von Schwefelsäure vermindert die Löslichkeit, weinsaures Ammon vermehrt dieselbe. Schwefelsaurer Baryt wird durch eine ammoniakalische Lösung von weinsaurem Ammon selbst bei Kochhitze nicht in Lösung gebracht, während Antimon und Arsensäure leicht in Lösung gehen und auch nach Zusatz von Schwefelsäure nicht gefällt werden. Für die Ausführung der Bleiprobe in Bleierzen empfiehlt der Verfasser folgende Arbeitsweise: 1 g des Erzes wird mit 5 ccm concentrirter Salzsäure in einem bedeckten Becherglase 10 bis 15 Minuten gekocht, hierauf mit 5 ccm concentrirter Salpetersäure versetzt und so lange erhitzt, bis keine braune Dämpfe mehr entweichen. Man setzt nun 10 g Weinsäure (in 25 ccm Wasser gelöst) zu, erwärmt kurze Zeit, läfst etwas erkalten, setzt nun 25 ccm Ammoniak zu und erwärmt nochmals. Quarz event. schwefelsaurer Baryt bleiben ungelöst. Man filtrirt und wäscht mit schwach ammoniakalischem Wasser bleifrei aus. Das Filtrat wird auf etwa 300 ccm gebracht, mit 50 ccm Schwefelsäure (1:1) versetzt und hierauf erhitzt, bis der Niederschlag sich zu Boden setzt. Der abfiltrirte Niederschlag wird mit 1 proc. Schwefelsäure gewaschen, geglüht und gewogen. Das Filtrat (etwa 500 ccm) enthält nach übereinstimmenden Versuchen 0,003 g schwefelsaures Bleioxyd. Diese Menge wird zu der gefundenen als Correctur hinzugefügt. *Dz.*

Fr. Moldenhauer. Analytische Bestimmung des Bleies in Erzen[1]. — 2 g fein gepulvertes Erz werden mit starker Salzsäure in einem entsprechend grofsen Probirröhrchen gekocht, solange noch Gasentwickelung bemerkbar ist. Bei sehr antimonhaltigen Erzen wird hierauf das Antimon durch zwei- bis dreimaliges Eindampfen der Lösung mit starker Salzsäure in einer Porcellanschale abgeschieden. Sonst wird unter Zusatz von Salpetersäure zwecks Zerstörung der Schwefelverbindungen zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird hierauf mit Salzsäure und 200 bis 300 ccm Wasser versetzt, zum Kochen erhitzt, heifs filtrirt und mit salzsaurem, heifsem Wasser ausgewaschen. Das im Filtrate ausgeschiedene Bleichlorid wird durch Erwärmen wieder in Lösung gebracht und die Lösung mit Ammoniak neutralisirt. Man fällt heifs mit Schwefelwasserstoff, kühlt rasch ab, wäscht die abfiltrirten Sulfide zuerst mit Wasser, dann mit warmem Schwefelammon, bringt den Niederschlag mit dem Filter in einen Porcellantiegel und bringt unter wiederholtem Zusatz von concentrirter Salpetersäure zur Trocknis. Es wird nun mit concentrirter Schwefelsäure einige Zeit erhitzt, nach Zusatz von etwas Wasser aufgekocht, das schwefelsaure Blei filtrirt und nach dem Trocknen und Glühen zur Wägung gebracht. *Dz.*

A. Liebrich. Methode zur Bestimmung geringer Mengen von Blei in Leitungswasser[2]. — Das zu untersuchende Wasser wird mit Essigsäure eingedampft, das Blei durch Schwefelwasserstoff gefällt und das erhaltene Sulfid durch Veraschen unter nachherigem Zusatze von einigen Tropfen Salpetersäure und Schwefelsäure in unreines Bleisultat übergeführt. Durch Erwärmen mit einigen Cubikcentimetern Kalilauge (1:10) wird nun das Bleisulfat in Lösung gebracht, die filtrirte Lösung auf 20 ccm verdünnt und die nach Zusatz von 2 ccm frisch bereitetem Schwefelammon erhaltene Braunfärbung verglichen mit gleichen Volumen von Lösungen, welche durch Verdünnung einer Lösung von Bleisulfat in Kalilauge, die in 10 ccm 1 mg Blei enthält, erhalten wird. 1 ccm einer solchen Lösung (entsprechend $^1/_{10}$ mg) auf 20 ccm verdünnt und mit 2 ccm Schwefelammon versetzt giebt noch eine kräftige Braunfärbung. Nach diesem colorimetrischen Vergleiche wird die verglichene Lösung erwärmt, das Bleisulfid filtrirt, unter Zusatz von etwas Essigsäure gut ausgewaschen, im Porcellanschälchen verascht und als Bleisulfat gewogen. Die

[1] Chemikerzeit. 22, 256—257. — [2] Daselbst, S. 225.

Resultate der colorimetrischen und der gewichtsanalytischen Bestimmung stimmen gut überein. *Dz.*

W. E. Garrigues. Die Bestimmung von Blei in Legirungen[1]. — Wird das Blei aus neutraler oder essigsaurer Lösung als Chromat gefällt, so fällt Kupferchromat mit. Letzteres löst sich aber leicht in Ammoniak, während Bleichromat hierbei nicht angegriffen wird. Um daher die Trennung des Bleies von den anderen Metallen durchzuführen, setzt man zu der salpetersauren Lösung des Bleies und Kupfers Kaliumbichromat und einen bedeutenden Ueberschufs von Ammoniak, erwärmt einige Zeit und filtrirt durch einen Gooch'schen Tiegel. Bei der Trennung von Blei und Zinn wird der erhaltene Niederschlag mit Salpetersäure oxydirt und nach Zusatz von starker Schwefelsäure eingedampft bis zum Rauchen der Schwefelsäure. Die Metazinnsäure geht hierbei in Lösung. Das Bleisulfat wird nun abfiltrirt, das Filtrat mit Ammoniak versetzt, hierauf mit Schwefelsäure schwach angesäuert. Das ausgefällte Zinnoxyd wird filtrirt und geglüht. *Dz.*

Franz Hundeshagen. Zur Bestimmung kleiner und kleinster Mengen von Blei und Zinn[2]. — Zwecks Bestimmung von Blei und Zinn wird die gewogene Probe in bedeckter Porcellanschale wie gewöhnlich mit Salpetersäure behandelt, die Flüssigkeit hierauf tropfenweise mit so viel concentrirter Schwefelsäure in Cubikcentimeter versetzt, als man Gramm Metall zur Analyse gewonnen hatte. Nach dem Abspülen des Trichters verdampft man bis zum Rauchen der Schwefelsäure und behandelt nach dem Erkalten den Rückstand mit Wasser, bis sich alle löslichen Salze gelöst haben. Man setzt nun unter Umrühren starkes, wässeriges Ammoniak zu, bis die anfangs gefällten Hydroxyde des Kupfers, Zinks u. s. w. sich wieder gelöst haben, läfst an einem kühlen Orte mindestens 24 Stunden stehen und rührt von Zeit zu Zeit kräftig um. Der Niederschlag enthält nun Bleisulfat mit geringen Mengen Eisenoxydhydrat, Zinnsäurehydrat, unter Umständen auch Wismuthhydrat, Aluminiumhydrat; event. ist auch auf das Vorhandensein von Antimon, Spuren Arsen, Phosphor, Silicium, Kohlenstoff Rücksicht zu nehmen. Der filtrirte Niederschlag, der vorher nochmals mit verdünnter, ammoniakalischer Ammonsulfatlösung (ca. 2,5 Proc. Ammoniak und 2,5 Proc. Ammonsulfat) decantirt wurde, wird mit dieser Flüssigkeit bis zur Verdrängung

---

[1] Amer. Chem. Soc. J. 20, 508—510. — [2] Zeitschr. öffentl. Chem. 4, 673—677.

der löslichen Metallverbindungen ausgewaschen. Ist der Niederschlag nur durch geringe Mengen Eisen verunreinigt, so kann die Filtration in einem Gooch-Tiegel vorgenommen werden und das mit verdünnter Säure in Lösung gebrachte Eisen von der Gesammtmenge des Niederschlages in Abzug gebracht werden. Beträgt der Niederschlag nur wenige Milligramm, so wird derselbe in wenig heifser Salzsäure gelöst und diese Lösung in einem gewogenen Porcellantiegel unter Zusatz eines Tropfens concentrirter Schwefelsäure abgeraucht und gewogen. Sind aufser Blei und Eisen noch andere Metalle vorhanden, so löst man in heifser Salzsäure, fällt das Wismuth durch Zusatz von viel Wasser, leitet ins Filtrat bis zur Sättigung Schwefelwasserstoff, übersättigt mit reiner Natronlauge unter Zusatz einiger Tropfen gelben Schwefelammons, filtrirt die unlöslichen Sulfide und glüht den Niederschlag unter Hinzugabe von Schwefel im Wasserstoffstrome. Man erhält $PbS + FeS$, die nach bekannten Verfahren getrennt werden. Im schwefelalkalischen Filtrate werden die Sulfosalze durch Salzsäure zersetzt; im nun erhaltenen Filtrate wird die Thonerde mit Ammoniak abgeschieden. Der Zinn, event. Antimon und etwas Arsen enthaltende Sulfidniederschlag wird entweder mit Gooch-Tiegel filtrirt und geglüht oder in Schwefelammon gelöst, die Lösung in einem Tiegel verdampft und der Rückstand durch Oxydation mit Salpetersäure und Glühen unter Ueberleiten eines mit Ammoniak beladenen Luftstromes in $SnO_2 (+ Sb_2O_4)$ übergeführt. Die event. Trennung vom Antimon kann mittelst starker heifser Salzsäure erfolgen. *Dz.*

A. Hollard. Trennung und Bestimmung des Bleies auf elektrolytischem Wege in seinen wichtigsten Legirungen und in den industriellen Metallen [1]). — Die Bestimmung des Bleies auf elektrolytischem Wege als Bleisuperoxyd ist von unvergleichbarer Einfachheit und Genauigkeit, bei Einhaltung der verschiedenen Factoren, wie Stromdichte, Zusammensetzung des Elektrolyten u. s. w. Der Niederschlag von Superoxyd setzt sich ausschliefslich auf der Anode ab, haftet sehr fest und entspricht genau der Formel PbO_2. An der Kathode setzt sich keine Spur von metallischem Blei ab. Mehr als 0,2 g dürfen nicht für eine Bestimmung verwendet werden. Die Anode besteht aus einem Platinconus, die Kathode bildet eine Platinspirale. Der Elektrolyt befindet sich in cylindrischen Glasgefäfsen aus böhmischem Glas, in welchen auch die Auflösung des Metalles erfolgt, während

[1]) Bull. soc. chim. [3] 19, 911—915.

welcher das Gefäfs mit einem Trichter bedeckt gehalten wird. Es werden die genauen Arbeitsbedingungen für die Bestimmung des reinen Bleies, die Trennung und Bestimmung des Bleies im gewöhnlichen Handelszink, in den Blei-Zinnlegirungen, im Handelszinn, in den Bleiantimonlegirungen, im Antimon des Handels, im Handelskupfer und in den Kupferlegirungen angegeben und am Schlusse die bei den stattfindenden Operationen eintretenden Reactionen erläutert. *Dz.*

P. Carles. Nachweis und Bestimmung des Bleies in verzinnten Eisenblechen und in Nahrungsmittelconserven [1]). — Für Weifsblech wird das von Riche angegebene Verfahren empfohlen, welches darin besteht, dafs man aus salpetersaurer Lösung das Blei elektrolytisch als Dioxyd abscheidet. Die Abscheidung des Bleies soll ebenso leicht vor sich gehen, wenn das Blei mit Zinn oder Kupfer in der Lösung sich befindet. Sind in einer Legirung von Zinn und Blei 5 Proc. Eisen enthalten, so ist die elektrolytische Trennung der Metalle nicht mehr regelmäfsig und bei 10 Proc. Eisen bleibt Zinnsäure als Ferrisalz in Lösung. Für die Untersuchung von Conserven ist die vollständige Zerstörung des Kohlenstoffs, Entfernung der Chloride und eine zweckmäfsige Verdünnung der Phosphate erforderlich. Die organische Substanz wird in der Weise zerstört, dafs die Conserven in einer Muffel verkohlt, die Kohle mit Wasser ausgezogen, der Rückstand mit concentrirter Schwefelsäure behandelt und in einem Gemenge von Schwefelsäure und Salpetersäure (6 ccm HNO_3, 30 ccm H_2SO_4 und 264 ccm Wasser) gelöst wird. Die Menge des Phosphates soll 0,100 bis 0,150 auf 50 g Flüssigkeit nicht überschreiten. *Dz.*

H. N. Warren. Verschlackung im Gegensatze zur Cupellation [2]). — An Stelle von Knochenasche, die gewöhnlich beim Abtreiben des silberhaltigen Bleies verwendet wird, wird Strontium- oder Baryumsulfat empfohlen. Man erreicht dadurch nach Angabe des Verfassers in sehr kurzer Zeit genauere Resultate, als nach dem üblichen Verfahren. Die Verschlackung ist zu Ende, wenn reines Silber zurückbleibt. *Dz.*

Arthur A. Noyes und E. Harold Woodsworth. Untersuchungen über die Löslichkeitstheorie dreiioniger Salze [3]). — Es wurde die Löslichkeit von Bleijodid und deren Beeinflussung durch

---

[1]) J. Pharm. Chim. [6] 7, 184—185. — [2]) Chem. News 77, 39. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. 20, 194—201.

Zusätze von Jodkalium und von Bleinitrat untersucht. Ueber die Ergebnisse der Untersuchung wurde nach anderer Quelle schon früher berichtet [1]. *Bdl.*

H. Fr. Fernau. Studien zur Constitution von Bleisalzen in wässerigen Lösungen [2]. — Eine nähere Kenntnifs der Dissociationsverhältnisse in Bleisalzlösungen ist erwünscht wegen der Theorie der Accumulatoren; es stehen sich nämlich zwei Anschauungen über den strombildenden Vorgang gegenüber: die eine (Le Blanc) fordert die Gegenwart vierwerthiger (positiver) Bleiionen, die andere (Liebenow) basirt auf der Annahme von negativem PbO_2''-Ionen. Zur Entscheidung wurden mehrere Methoden herangezogen. Gefrierpunktsbestimmungen an Bleichloridlösungen führten zu dem Schlufs, dafs dieser Stoff weitgehend gespalten ist; bei Salzsäuregegenwart vermindert sich die wahrscheinlich vorhandene hydrolytische Dissociation. — Die *Leitfähigkeit einer Bleichloridlösung* wächst bei steigender Verdünnung von 18 L. auf 1152 L. abnorm an, wie sich aus dem Vergleich mit ähnlich verdünnten Baryumchlorid- und Zinkchloridlösungen ergiebt. Hieraus geht gleichfalls die beträchtliche hydrolytische Spaltung bei starker Verdünnung hervor, was noch dadurch wahrscheinlicher wird, dafs die Leitfähigkeit von Bleinitrat in $^1/_{10}$-Normal-Salpetersäure normale Steigerung zeigt. Aus beiden Methoden sind bisher sichere quantitative Folgerungen nicht zu ziehen. Das Gleiche gilt für die bereits von Noyes studirte Löslichkeitsbeeinflussung von Bleichlorid durch Chloride. Es wurden deswegen Concentrationsketten der folgenden Typen gemessen:

I. $Pb \mid \underset{c_1}{PbCl_2} \mid \underset{c_2}{PbCl_2} \mid Pb$.

II. $Hg\,HgCl \mid \underset{c_1}{PbCl_2} \mid \underset{c_2}{PbCl_2} \mid HgCl\,Hg$.

III. $Pb \mid \underset{c_1}{PbCl_2} \mid HgCl\,Hg - Hg\,HgCl \mid \underset{c_2}{PbCl_2} \mid Pb$.

IV. $Pb \mid PbCl_2 \mid HgCl\,Hg$.

Die Anwendung der Nernst'schen Formel konnte hier über die Ionenconcentrationen Aufklärung bringen. — Zunächst wurde aus den Messungen die Wanderungsgeschwindigkeit des $Pb^{\cdot\cdot}$-Ions zu 66,1 berechnet. Des Weiteren zeigte sich jedoch bei Ketten desselben Schemas trotz gleichen Concentrationsgefälles ein starkes Ansteigen der elektromotorischen Kräfte mit der Verdünnung, was auf durchaus anormale Verhältnisse (Complexbildung) deutet.

---

[1] Dieser JB., S. 234. — [2] Zeitschr. anorg. Chem. 17, 327—354.

Das Gleiche zeigte sich auch für Ketten mit Bleinitrat, so dafs also die Nernst'sche Formel nicht zu positiven Zahlenwerthen führt. Der Verfasser discutirt nun zum Schlufs die verschiedenen Möglichkeiten für die Reactionen in Bleichloridlösungen und bezeichnet folgende als wahrscheinlich:

$$PbCl_2 = Pb^{\cdot\cdot} + 2Cl',$$
$$PbCl_2 + 2H_2O = Pb(OH)_2 + 2H^{\cdot} + 2Cl',$$
$$PbCl_2 + 2H^{\cdot} + 2Cl' = H_2PbCl_4,$$
$$H_2PbCl_4 = PbCl_4'' + 2H^{\cdot}.$$

Ueberschlagsrechnungen führen zu folgender summarischen Gleichung:

$$100PbCl_2 + 63H_2O = 10Pb^{\cdot\cdot} + 92Cl' + 27PbCl_4'' + 63Pb(OH)_2 + 126H^{\cdot},$$

aus der die auftretenden Ionengattungen abzulesen sind. PbO_2''-Ionen sind wohl nicht vorhanden. — Die Gültigkeit des Faraday'schen Gesetzes für Bleilösungen wurde experimentell festgestellt. *Kpl.*

V. Thomas. Ueber einige Halogensalze des Bleies[1]). — Einleitend werden die bisher bekannten Arbeiten über das Chlorojodid des Bleies angeführt. Verfasser erhielt durch Behandlung von Bleijodid mit kochender Salzsäure das Chlorjodid von der Formel PbJCl. Entsprechend der Dauer der Reaction sowie dem Verhältnisse der auf einander wirkenden Agentien wurde die Verbindung im reinen Zustande oder gemengt mit Chlor- oder Jodblei erhalten. Zu demselben Salz gelangt man auch bei der Einwirkung von Alkalichloriden auf Jodblei oder wenn Alkalijodid auf Chlorblei einwirkt. Stickstoffperoxyd wirkt auf das Doppelsalz unter Bildung von Bleioxychlorid und freiem Jod ein, entsprechend der Gleichung:

$$Pb{<}^{J}_{Cl} + {}^{J}_{Cl}{>}Pb + O = Pb{<}^{O-O}_{Cl\ \ Cl}{>}Pb + J_2.$$

Bleichlorid als solches wird bei gleicher Einwirkung nicht angegriffen, während Jodid unter Jodabspaltung in Bleioxyd übergeführt wird, welch letzteres auf diese Weise rein erhalten wird. *Dz.*

V. Thomas. Ueber die gemischten Halogensalze des Bleies[2]). — Herty und Boggs[3]) nehmen im Gegensatz zum Verfasser (siehe vorstehendes Referat) an, dafs nicht die Verbindung PbJCl,

[1]) Compt. rend. **126**, 1349—1352. — [2]) Bull. soc. chim. [3] **19**, 598—603. — [3]) JB. f. 1897, S. 920.

sondern eine isomorphe Mischung von Bleijodid und Bleichlorid aus den Lösungen des Salzgemisches sich abscheidet. Verfasser erhielt die Verbindung auch beim Kochen von Bleijodid mit einer gesättigten Lösung von Bleichlorid in Form von schwefelgelben, prismatischen Nadeln; diese schieden sich vor oder nach den einfachen Bleihalogensalzen aus und waren deutlich von diesen verschieden. Der Umstand, dafs bei der Behandlung mit Stickstoffdioxyd Bleioxychlorid, Pb_2OCl_2, entsteht, weist darauf hin, dafs die Krystalle eine Verbindung und keine Mischung enthalten. Ferner wird die Verbindung, im Gegensatz zum Bleijodid, von Salzsäure nicht angegriffen und ist andererseits sehr lichtempfindlich, während die einzelnen Haloide es nicht sind. Auch ist die Krystallform des Bleijodids verschieden von der des Bleichlorids, also die Entstehung einer isomorphen Mischung nicht wahrscheinlich. Bei Untersuchung der Niederschläge, welche nach einander aus der gemischten Lösung erhalten wurden, wurde entweder die Formel PbJ_2 oder $PbCl_2$ oder $PbJCl$ festgestellt; Mischungen im wechselnden Verhältnifs wurden nicht constatirt. Es ist natürlich nicht ausgeschlossen, dafs Mischungen von $PbJCl$ und $PbCl_2$ existiren. Bei der Einwirkung von Salzsäure auf Bleibromid wurde kein Bleichlorbromid erhalten. Dies gelang aber durch Erwärmen einer Lösung von Bleichlorid mit einer $^1/_{10}$-Normal-Bromkaliumlösung. Bei der Abkühlung entstehen Krystalle, welche nach der Analyse der Formel $PbClBr$ genau entsprechen. Die Verbindung verändert sich nicht am Lichte, ist in Wasser löslich, zerfällt aber dabei theilweise in Bleibromid und Bleijodid. In Salzsäure löst sich die Verbindung unter Umwandlung in Bleichlorid, in Bromwasserstoff unter Bildung des Bromids. In Essigsäure ist das Product selbst beim Erwärmen unlöslich, ebenso in Chloroform. *Dz.*

Frederik C. Huxley Brooks. Notiz über ein merkwürdiges Bleisalz. Das Doppeljodid von Blei und Kalium, $PbJ_2 . 2KJ$ [1]). — Zu einer Lösung von 1 g Bleinitrat in 10 ccm destillirtem Wasser wurde von einer gesättigten Lösung von Kaliumjodid so viel hinzugefügt, bis der anfangs entstehende Niederschlag wieder in Lösung ging. Wurde hierauf die Lösung einige Zeit stehen gelassen, so schied sich das Doppelsalz ab. Dasselbe wurde mit 10 ccm absolutem Alkohol gewaschen, wodurch das überschüssige Jodkalium weggebracht werden konnte, während das Doppeljodid selbst in Alkohol unlöslich ist. Man erhält so

---

[1]) Chem. News 77, 191.

das Salz in Nadeln von fast weifser Farbe. An feuchter Luft zersetzt sich die Verbindung bald und nimmt eine gelbe Farbe an. Das Salz ist sehr schwer löslich in siedendem Chloroform, wird aber durch eine concentrirte Lösung von Jodkalium leicht gelöst. Durch reines Wasser hingegen wird die Verbindung zersetzt. Die angegebenen Resultate stimmen befriedigend mit den für die Formel $PbJ_2 . 2KJ$ berechneten Werthen. *Dz.*

Georg Kafsner. Verfahren zur Regenerirung von Bleioxyd. [D. R.-P. Nr. 97481 [1]).] — Die Regenerirung von Bleioxyd aus dem Saturationsschlamm der Bleisaccharate geschieht am zweckmäfsigsten dadurch, dafs man den Schlamm mit Mennige, Bleicarbonat, kurz solchen Bleiverbindungen vermischt, die beim Glühen Bleioxyd liefern. Ein solcher Zusatz macht den Schlamm durch Wasseraufsaugung formfähig und bewirkt ein Unschädlichwerden der störenden organischen Stoffe, indem dem zu brennenden Schlamm noch nutzbarer Sauerstoff zugeführt wird. *Op.*

H. Forestier. Beitrag zur Vereinbarung allgemein giltiger Methoden für die Analyse der Mennige [2]). — Der Handelswerth der Mennige hängt von ihrem Gehalte an Pb_3O_4 und der Menge ihrer Verunreinigungen ab. Letztere werden bestimmt, indem man 10 g der Substanz in einem Kolben mit 10 g in 50 bis 60 ccm siedendem Wasser gelöster Saccharose und 10 ccm Salpetersäure von 36° bis zum vollständigen Verschwinden der röthlichen Farbe schüttelt (bei gröfserer Menge der Verunreinigungen wird während einer Viertelstunde erhitzt) und durch ein tarirtes Filter filtrirt. Zwecks Bestimmung des Pb_3O_4 wird 1 g Mennige mit 10 ccm Eisessig von 10° und 20 ccm destillirtem Wasser auf dem Wasserbade während einer halben Stunde erhitzt und das nach der Gleichung $Pb_3O_4 + 4C_2H_4O_2 = PbO_2 + 2Pb(C_2H_3O_2)_2 + 2H_2O$ ausgeschiedene Bleisuperoxyd durch directe Wägung oder Titration mittelst Jod bestimmt. Die Filtration des Niederschlages geht langsamer vor sich als nach der üblichen Salpetersäuremethode. *Dz.*

C. Reichard. Eine mafsanalytische Bestimmung des Bleisuperoxydes durch arsenige Säure in alkalischer Lösung [3]). — Bleisuperoxyd löst sich in einer concentrirten Lösung von arseniger Säure in Natronlauge bei Siedehitze gröfstentheils zu einer

---

[1]) Patentbl. 19, 420. — [2]) Vortrag am II. int. Congrefs f. angew. Chemie; Ref. Zeitschr. angew. Chem. 1898, S. 176. — [3]) Chemikerzeit. 22, 774—775.

farblosen Lösung auf. Es entsteht hierbei Bleioxyd unter Bildung von Arsensäure nach der Gleichung $2PbO_2 + As_2O_3 = 2PbO + As_2O_5$. Wässerige oder ammoniakalische Lösungen von arseniger Säure sind ohne Einwirkung auf Bleisuperoxyd. Die angegebene Reaction läſst sich zur maſsanalytischen Bestimmung des Bleisuperoxyds verwenden. Eine gewogene Menge der möglichst fein gepulverten Substanz wird in ein Kölbchen gebracht, mit etwas Wasser darin vertheilt, hierauf eine überschüssige Lösung von arseniger Säure in starker Natronlauge zugefügt. Man kocht hierauf unter Zusatz von starker Natronlauge, bis das braune Superoxyd sich vollkommen gelöst hat. Die überschüssige arsenige Säure wird entweder nach Zusatz von Schwefelsäure mit Permanganat oder aber jodometrisch bestimmt. *Dz.*

R. Kayser. Verfahren der Verarbeitung von schwefelsaurem Blei. [D. R.-P. Nr. 99531 [1]).] — Das Bleisulfat wird innig mit der berechneten Menge Natriumnitrat gemischt und bis zur beginnenden Rothgluth erhitzt; es bildet sich Natriumsulfat und Bleinitrat, welches bei der hohen Temperatur sofort weiter zersetzt wird in Bleioxyd und Stickstoffoxyde, welche leicht in Salpetersäure übergeführt werden können. Durch diesen Proceſs wird Bleisulfat, das ein fast werthloses Abfallproduct der chemischen Industrie ist, in werthvolles Bleioxyd übergeführt, wodurch sich das vorliegende Verfahren vortheilhaft von der bekannten Verwendung anderer Metallsulfate (Eisensulfat, Mangansulfat u. s. w.) zur Austreibung von Salpetersäure aus Natriumnitrat unterscheidet. Zweckmäſsig verwendet man anstatt der berechneten Menge einen beträchtlichen Ueberschuſs von Natronsalpeter; die Masse geräth alsdann bei sehr niedriger Temperatur in ein ruhiges Flieſsen unter Entwickelung eines gleichmäſsigen Gasstromes von Stickstoffoxyden. *Op.*

H. Bornträger. Ueber die Aufarbeitung von Bleirückständen, wie Bleiasche, Bleimennige, Bleisuperoxyd, Bleiglätte und Bleisulfat mittelst des galvanischen Stromes [2]). — Die Bleiabfälle der Accumulatorenwerke und der Schwefelsäurefabriken enthalten meist fast chemisch reines Blei. Es ist daher unvortheilhaft, dieselben an Bleihütten zu verkaufen; das Bleisuperoxyd könnte als Oxydationsmittel, die Bleiasche zu Glasurzwecken verwendet werden. Am besten werden die Rückstände der Accumulatorenwerke in der Weise verarbeitet, daſs man die feingepulverten Abfälle

---

[1]) Patentbl. 19, 809. — [2]) Deutsche Chemikerzeit. 13, 402.

mit überschüssiger, 25 proc. Salzsäure versetzt und starke Zinktafeln in diesen Brei bringt. Nach ca. drei Tagen ist bei fleifsigem Umrühren fast alles Sulfat, Asche, Mennige, Glätte und Superoxyd in Bleischwamm umgewandelt, während andererseits Zinkchlorid neben Zinksulfat entsteht. Die erhaltene Lauge kann noch mit Baryumchlorid umgesetzt werden, um das gesammte Zink als Chlorid zu gewinnen. Der Bleischwamm mufs sofort heifs ausgewaschen, eingeschmolzen oder als Reductionsmittel feucht versendet werden. Das Verfahren eignet sich auch für die Verarbeitung des Bleisulfats der Schwefelsäurefabriken, sowie zum Reinigen von Elektroden von anhängendem Bleisulfat resp. Bleibisulfat. *Dz.*

H. Bornträger. Ueber krystallisirtes saures Bleisulfat[1]). — Erhitzt man Bleiglätte, Mennige oder ein anderes Bleioxyd mit Salpetersäure, Alkohol und verdünnter Schwefelsäure, so entsteht ein Bleibisulfat in glänzenden, blätterigen Krystallen, ähnlich der krystallisirten Salicylsäure. Durch kaustische Alkalien, Carbonate und Bicarbonate wird dasselbe bedeutend leichter in Bleioxyd resp. Carbonat zersetzt als das amorphe Bleisulfat. Verfasser empfiehlt, bei Bleianalysen erst Bleibisulfat zu erzeugen, dieses durch Bicarbonate der Alkalien umzusetzen und nach Auswaschen des Bleicarbonates und Entfernung der schwefelsauren Salze das Blei aus dem Bleicarbonat nach den üblichen Methoden zu bestimmen. *Dz.*

A. Macdonald. Verfahren zur Herstellung von Bleiweifsfarben und zur Gewinnung von metallischem Blei aus Schwefelblei. [D. R.-P. Nr. 97 988[2]).] — In die Dämpfe, welche sich aus geschmolzenem Bleisulfid entwickeln, wenn durch oder über dasselbe ein Luftstrom getrieben wird, werden Ströme von Luft und von Wasserdampf vereinigt oder getrennt geleitet, wodurch die bleihaltigen Dämpfe in ein Oxysulfid von weifser Farbe umgewandelt werden. *Op.*

Thomas Crisp Sanderson. Verfahren zur Herstellung von Bleiweifs. [D. R.-P. Nr. 97 107[3]).] — Das bekannte Verfahren zur Herstellung von Bleiweifs, Fällung von basischer Bleiacetatlösung mittelst Kohlensäure, ist dahin abgeändert, dafs bei der Operation in folgender Weise verfahren wird. Nach Fällung der basischen Bleiacetatlösung mit Kohlensäure wird die neutrale

---

[1]) Deutsche Chemikerzeit. 13, 386. — [2]) Patentbl. 19, 428. — [3]) Daselbst, S. 364.

Bleiacetatlösung vom basisch kohlensauren Blei getrennt, letzteres in demselben Gefäfs mit neuen Mengen basischer Bleiacetatlösung zusammen gebracht, wieder mit Kohlensäure gefällt und dieselbe Operation mehrere Male wiederholt. Hierdurch soll ein Bleiweifs von möglichst hoher Dichte erhalten werden. *Op.*

Paul Hamberger. Prüfung von Bleiweifs auf Calciumcarbonat [1]). — Verfasser empfiehlt, Bleiweifs auf einen etwaigen Gehalt an Calciumcarbonat zu prüfen, da er in drei Sorten beträchtliche Quantitäten desselben, über 20 Proc., constatirte. Auch in vier Proben Oelbleiweifs wurde Calciumcarbonat in der Menge von 4 bis 18 Proc. gefunden. *Dz.*

Kupfer.

Titus Ulke. Die Verarbeitung des Elektrolyten in amerikanischen Kupferwerken [2]). — Bei der elektrolytischen Raffination des Kupfers sättigt sich die Lösung nach mehrmonatlichem Gebrauche mit von dem Anodenkupfer herstammenden Verunreinigungen. Diese schlagen sich bei nicht rechtzeitig erfolgender Entfernung theilweise auf den Kathoden nieder und machen die letzteren unbrauchbar für die Leitungsdrahtfabrikation. Durch den sauren Elektrolyten geht mit der Zeit mehr Kupfer in Lösung, als auf der Kathode niedergeschlagen wird. Dadurch und in Folge der Verdunstung von Wasser aus den erhitzten Laugen findet eine fortwährende Concentration der Lösung statt. Eine Reihe von Methoden sind zur Beseitigung dieser Uebelstände in Vorschlag gebracht worden. Die Kenntnifs der complicirten Reactionen, welche bei der Kupferraffination auftreten, ist noch eine sehr beschränkte. Es ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt, ob das Arsen in den Anoden hauptsächlich als elementares Arsen oder als Arsenat vorhanden ist. In neutraler Lösung wird der Kupferniederschlag arsenhaltig, in saurer nur dann, wenn sie verhältnifsmäfsig arm an Kupfer geworden ist. Das Antimon geht, selbst wenn die Lauge damit gesättigt ist und sich in der Flüssigkeit schon basisches Salz ausscheidet, nicht in den Niederschlag über, solange die Lauge hinsichtlich des Kupfer- und Säuregehaltes noch annähernd der normalen Zusammensetzung (5 bis 6 Proc. freie Schwefelsäure und 15 bis 20 Proc. Vitriol) entspricht. Einige Bemerkungen beziehen sich auf den Einflufs des Eisens,

[1]) Pharm. Zeitg. 43, 806. — [2]) Zeitschr. Elektrochem. 4, 309—313.

sowie des Tellurs. Verfasser schildert weiters die Verarbeitung des Elektrolyten in der Kupferhütte zu Baltimore, auf der Balbach-Hütte zu Newark, sowie in dem elektrolytischen Werke der Gebrüder Guggenheim zu Perth Amboy. In letzterem Werke geschieht die Gewinnung des Kupfervitriols aus der unreinen Lauge auf die Weise, dafs die Lösung zuerst in mit Blei ausgekleidete Bottiche gebracht und mit Kupferabfällen in Gegenwart von Luft und Dampf gekocht wird. Man pumpt dann die Lösung nach den Krystallisationsgefäfsen und erhält dort Kupfervitriol, indem man dasselbe auf eingehängten Bleibändern auskrystallisiren läfst; aus der Mutterlauge gewinnt man das Arsen. Zur directen Wegschaffung des Arsens, Antimons und Eisens sind mindestens fünf Verfahren bekannt. Drei hiervon bestehen im Kochen der Lauge mit Metazinnsäure, Filtration der Lösung durch eine Schicht von Kupferoxyd und Oxydation derselben mit eingeblasener Luft. Einer der besten Processe der Laugenreinigung besteht in der Behandlung der Lauge in besonderen Elektrolysirzellen, worin die Verunreinigungen (Arsen und Antimon hauptsächlich) auf Kupferkathoden gegenüber Bleikathoden ausgefällt werden, mittelst eines Stromes, der nicht genügend stark ist, um aus der Lösung Eisen niederzuschlagen. Die Fällung wird in gedeckten, mit Blei ausgefütterten Elektrolysirzellen, von denen 12 auf etwa 280 Raffinirungsbäder vorhanden sind. Der Metallschlamm enthält 40 bis 60 Proc. Kupfer. Bei der elektrolytischen Kupferraffination kann man die Kupfervitriolfabrikation und die dazu nöthigen Anlagen noch nicht ganz umgehen. *Dz.*

B. Neumann. Elektrolytische Scheidung des Kupfers von der Gruppe der positiven Metalle (Nickel, Kobalt, Eisen, Zink) für technische Zwecke[1]). — Das als Ausgangsmaterial für die elektrolytische Kupferraffination verwendete Rohkupfer enthält meist nur 1 Proc. oder wenig mehr fremde Beimengungen, bestehend aus ca. zehn verschiedenen Elementen. Die positiveren Metalle, Nickel, Kobalt, Eisen, Zink, gehen mit dem Kupfer in Lösung, und zwar in etwas gröfserer Menge, als dem an der Kathode abgeschiedenen Kupfer äquivalent wäre. Die vom Verfasser angestellten Versuche sollen die Frage beantworten, ob bei weiterer Anreicherung der Elektrolyte mit positivem Metall und unter dem gleichzeitigen Verschwinden des Kupfers aus der Lösung die Beschaffenheit des Kupferniederschlages an der Kathode leidet, so dafs der Fortgang der Elektrolyse über eine gewisse Grenze

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 4, 316—322, 333—338.

hinaus unrationell wird. Von praktischer Wichtigkeit sind hierbei die elektrolytische Scheidung von Kupfer-Nickellegirungen, sowie von Messing. Zu den Versuchen wurden Kupfer-Nickelanoden verwendet mit 48,90 Proc. Ni, 50,10 Proc. Cu, 0,63 Proc. Eisen (der Rest bestand aus C und Si); die Messinganoden enthielten 65,35 Proc. Cu, 34,24 Proc. Zn, 0,30 Proc. Pb, 0,10 Proc. Eisen. Apparat und Versuchsanordnung sind näher beschrieben und durch eine Abbildung verdeutlicht. Zur Feststellung des Verlaufes der Elektrolyse wurde der Strom nach jeder Stunde, später nach jeder zweiten Stunde, unterbrochen, die Kathoden und Anoden gewogen, im Elektrolyten der Gehalt an Kupfer, Nickel bezw. Zink, Säure u. s. w. festgestellt, die Stromstärke und Temperatur beobachtet und die Werthe in Tabellen eingetragen. Von den Schlufsfolgerungen sei Folgendes hervorgehoben. Bei Anreicherung des Elektrolyten mit den positiven Metallen im Verlaufe der Elektrolyse und der fortschreitenden Verdünnung des Kupfers in der Lösung wächst der Widerstand im Bade und sinkt die Stromausbeute. Gleichzeitig findet eine qualitative Verschlechterung der Kupferbeschaffenheit statt, so dafs die Elektrolyse praktisch bei einem gewissen Punkte abgebrochen werden mufs. Da die Kupfermenge bei der Elektrolyse von Kupferlegirungen abnimmt, mufs bei einer gewissen Verdünnung schlammiges Kupfer auftreten, auch bei Zusatz von freier Säure. Die Behauptung verschiedener Autoren, als Elektrolyt für derartige Elektrolysen Schwefelsäure allein zu verwenden, ist unrichtig. Bei Benutzung der Legirungen als Anoden ist eine absolut kupferfreie Lauge nicht zu erzielen. Die Entfernung der Kupferreste aus der Lösung geschieht billiger durch Schwefelwasserstoff als durch Elektrolyse mit unlöslichen Anoden oder solchen aus dem positiveren Metall. Der Eisengehalt läfst sich durch Einblasen von Luft auch in der Wärme *nicht* entfernen. Bei der Elektrolyse von Kupfer und Kupfer-Nickelsteinen empfiehlt es sich, möglichst hochhaltige Steine, wie sie im Converter leicht zu erhalten sind, zu verwenden. *Dz.*

Henry de Mayol de Lupé. Verfahren und Vorrichtung zur Gewinnung von reinem Kupfer. [D. R.-P. Nr. 94509[1].] — Wird ein die Sulfide von Zinn, Arsen, Antimon und Nickel enthaltender Kupferstein in der Birne entschwefelt, so werden jene Sulfide vor dem des Kupfers entschwefelt, und die Reductionsproducte sinken dann in Folge ihres gröfseren specifischen Ge-

---

[1]) Patentbl. 19, 10.

wichtes zu Boden. Das vorliegende Verfahren benutzt diese Thatsache zur Trennung der Verunreinigungen von dem Kupfersulfid in der Weise, daſs der die Verunreinigungen enthaltende Kupferstein in einer mit einem kleineren Nebenraum in Verbindung stehenden Birne zunächst nur so lange verblasen wird, bis die Verunreinigungen aber noch nicht das Kupfersulfid reducirt sind. Durch Kippen der Birne werden sodann die zu Boden sinkenden Verunreinigungen in den Nebenraum übergeführt und hier abgelassen, worauf der Kupferstein fertig verblasen wird. *Op.*

A. Hollard. Analyse des bei der elektrolytischen Raffination des Kupfers niedergeschlagenen Schlammes[1]). — Der bei der elektrolytischen Kupferraffination zurückbleibende Schlamm enthält nach angegebenen Analysen 25,816 bis 45,580 Proc. Ag., 0,0337 bis 0,1504 Proc. Au und 18,475 bis 24,042 Proc. Cu. Das für die Analyse eingeschlagene trockene Verfahren ist, was die Bestimmung des Goldes und Silbers betrifft, ungenau, die volumetrische Bestimmung des Kupfers umständlich. Verfasser empfiehlt zur Abscheidung des Goldes folgende Arbeitsweise: Ein Gemenge von 12,5 g des getrockneten und gepulverten Schlammes mit 50,0 g Bleiglätte, 10 g Salpeter, 25 g Natriumcarbonat und 15 g gepulverten Borax wird in einen Tiegel gefüllt, mit Natriumcarbonat bedeckt und sehr langsam bis zum ruhigen Schmelzen erhitzt, hierauf ein Gemisch von 20 g Bleiglätte und 0,4 g Kohle zugesetzt und noch einige Minuten geglüht. Man erhält nach $^3/_4$ Stunden einen Regulus von 15 bis 20 g. Das Gold wird durch Cupoliren bestimmt. Silber und Kupfer werden auf nassem Wege bestimmt in der Weise, daſs 5 g des in einem Schiffchen befindlichen trockenen Schlammes in einem Glasrohre im Chlorstrome auf dunkle Rothgluth erhitzt werden. Man kann gleichzeitig mehrere Schiffchen in das Rohr bringen, also mehrere Analysen gleichzeitig ausführen. Die Operation wird unterbrochen, sobald keine flüchtigen Chloride mehr entweichen. Man erhält im Rückstande die Chloride des Goldes, Silbers und Kupfers, wovon das letztere durch salpetersäurehaltiges Wasser in Lösung geht. Das Filtrat wird mit 5 ccm Schwefelsäure eingedampft, hierauf in Wasser unter Zusatz von 20 ccm Salpetersäure gelöst, auf 300 bis 350 ccm verdünnt und das Kupfer elektrolytisch gefällt. Das Chlorsilber wird in Cyankalium gelöst und mittelst eines Stromes von 0,5 Amp. durch 24 Stunden elektrolysirt. *Dz.*

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 19, 470—472.

K. B. Lehmann. Hygienische Studien über Kupfer. VI. Die Wirkung des Kupfers auf den Menschen[1]). — Aus einer angegebenen Zusammenstellung aller genau beobachteten Fälle von acuter Vergiftung von Menschen mit bekannten Kupfermengen geht hervor, dafs bisher kein Fall bekannt ist, in welchem nach Eingabe von 250 bis 300 mg Cu, also der maximalen, noch unbemerkt aufgenommenen Dose, eine tödtliche Erkrankung eines gesunden Erwachsenen eingetreten wäre. 120 mg Cu in Form von Salzen unter Speisen gemischt, sind unschädlich, wenn das Quantum auf einen Tag vertheilt wird. Wird die Dose auf einmal genommen, so erfolgt nur Erbrechen. Wahrscheinlich werden auch noch höhere Dosen, bis 200 mg, vertragen, wobei nur Erbrechen eintritt. Grofse Dosen (ca. 30 g Kupfersalz = 7,5 g Cu) können tödtlich werden; sie wirken wie alle Substanzen, die Grastroënteritis erzeugen. Kupfersalz entsprechend 1 bis 2 g Cu auf einmal genommen, wirkt auf einen gesunden Menschen nicht tödtlich, ebenso haben einmalige Dosen von 1 bis 2 g Kupfersalz (ca. 0,25 bis 0,5 g Cu) pro Tag Erbrechen und event. etwas Durchfall erzeugt. Eine chronische Kupfervergiftung beim Menschen ist niemals experimentell beobachtet worden. *Dz.*

Henri Coupin. Ueber die Giftigkeit der Kupfersalze für die höheren Pflanzen[2]). — Bekanntlich sind die Kupfersalze sehr giftig für die niederen Pflanzen, besonders für die Pilze. Um das diesbezügliche Verhalten höherer Pflanzen zu studiren, wurden junge Getreidekeimlinge, die sich hierfür sehr geeignet erweisen, in Kupfersalzlösungen verschiedener Concentration gebracht. Nach einigen Tagen konnte man schon erkennen, welche Keimlinge sich weiter entwickelten und welche abstarben. Folgende Gewichtsmengen der verschiedenen Kupfersalze, in 100 Thln. Wasser gelöst, waren schon im Stande, die Keimlinge abzutödten: 0,004875 $CuBr_2$, 0,005000 $CuCl_2$, 0,005555 $CuSO_4$, 0,005714 $Cu(C_2H_3O_2)_2$, 0,006102 $Cu(NO_3)_2$. Man kann demnach sagen, dafs die untersuchten Kupfersalze alle die gleiche Giftigkeit aufweisen, welch letztere daher dem Kupferion zuzuschreiben ist. Die Wirkung der Säurereste kommt bei der grofsen Verdünnung nicht in Betracht. Mit Rücksicht auf die bei verhältnifsmäfsig sehr verdünnter Lösung schon wahrnehmbare Giftwirkung der Kupfersalze ist Vorsicht bei der Anwendung 5- bis 10 proc. Kupfersulfatlösung in der Landwirthschaft geboten. *Dz.*

---

[1]) Arch. Hyg. 31, 279—309. — [2]) Compt. rend 127, 400—401.

Robert Meldrum. Wirkung von Wasser auf metallisches Kupfer und Blei[1]. — Die Zusammensetzung der verschiedenen Wasserproben, welche bei der Untersuchung in Verwendung kamen, ebenso die von Wasser verschiedener Zusammensetzung gelösten Metallmengen sind angeführt. Wasser, welches mit Calciumcarbonat gesättigt wird, löst keine bemerkenswerthen Mengen von Blei. *Dz.*

James W. Westmoreland. „Analysenreines" Kupfer[2]. — Verfasser untersuchte eine Reihe von „reinen" Kupferproben, welche 99,03 bis 100 Proc. Kupfer enthielten. Die meisten waren nicht chemisch rein. Eine als frei von Arsen bezeichnete Probe enthielt neben 99,23 Proc. Cu 0,67 Proc. As. Elektrolytisches Kupfer pro analysi enthielt 94,42 Proc. Cu, 0,39 Proc. Pb, 4,91 Proc. Zn, 0,26 Proc. Fe und Spuren von Arsen. *Dz.*

Head. Elektrolytische Probe für arsen- und antimonhaltiges Kupfer[3]. — Nach Smith läfst sich Arsen vor der Elektrolyse aus einer Kupferlösung durch Abdampfen derselben mit Brom entfernen. Das Verfahren wird mit Erfolg nach Low in der Weise ausgeführt, dafs eine Lösung von 2 g Schwefel in 10 ccm Brom hergestellt, und 2 ccm derselben zu einer möglichst schwach salzsauren Kupferlösung hinzufügt werden. Die Flüssigkeit wird eine halbe Minute im Sieden erhalten, hierauf 10 ccm starke Schwefelsäure zugefügt und bis zum Sieden erhitzt. Verfasser stellte Versuche an, auch das Antimon vor der Elektrolyse zu entfernen, und verfährt in der Weise, dafs er die salzsaure Lösung bis nahezu zur Trockne eindampft, dann nach Zusatz einer Lösung von 2 g Schwefel in 10 ccm Brom bis zur Syrupsconsistenz concentrirt, 20 ccm Brom zusetzt und auf dem Sandbade abdampft, bis keine weifsen Dämpfe von Antimonbromid mehr entweichen und das Kupfersalz trocken und hellgrau geworden ist. Bei Vermeidung einer Ueberhitzung verflüchtigt sich dabei kein Kupferbromid. *Dz.*

Ferdinand Jean. Ueber die Trennung und die Bestimmung des Bleies, Kupfers und des Arsens[4]. — Die in salzsaurer Lösung gefällten Sulfide werden filtrirt und gewaschen, hierauf mit einigen Tropfen einer concentrirten Lösung von Eau de Javel oxydirt. Sobald die Lösung klar geworden ist, wird mit Schwefelsäure angesäuert, das Chlor durch Kochen verjagt; nach dem

[1]) Chem. News 78, 209—210. — [2]) Analyst 23, 86—89. — [3]) Transact. of the Amer. Inst. of Min. Eng. 1897; Ref. Berg- u. Hüttenm. Zeitg. 57, 139. — [4]) J. Pharm. Chim. [6] 7, 230—231.

Erkalten scheidet man durch Zusatz von Alkohol das Bleisulfat ab, welches filtrirt und gewogen wird. Das Filtrat wird durch Erhitzen von Alkohol befreit, mit Ammoniak im Ueberschusse versetzt und das Kupfer durch Titration mittelst Schwefelnatriumlösung unter Anwendung von Bleipapier für die Tüpfelproben bestimmt. Die Lösung wird hierauf mit verdünnter Salzsäure angesäuert und filtrirt. Im Filtrate wird nun das Arsen, nachdem mit Kaliumchlorat oxydirt und mit Ammoniak neutralisirt worden war, nach Zusatz von Natriumacetat mit Uranacetat titrirt. *Dz.*

Maurice Lucas. Trennung des Kupfers und Antimons[1]. — Das Sulfidgemisch wird mit Schwefelnatrium behandelt, hierauf zur Zerstörung der Polysulfide mit 5 ccm Wasserstoffsuperoxyd erhitzt und nach Classen und Brafs elektrolysirt, ohne das sich am Boden absetzende Schwefelkupfer abzufiltriren. Man wägt den Metallniederschlag, erhitzt die Flüssigkeit unter Zusatz von 5 ccm Wasserstoffsuperoxyd, setzt etwas Schwefelnatrium zu und elektrolysirt nochmals. Der zweite Niederschlag wird auf dem ersten niedergeschlagen, worauf beide gewogen werden. Mit einer neuen Kathode wird ein drittes Mal elektrolysirt, der Niederschlag gewogen, derselbe hierauf in Salpetersäure gelöst und das Kupfer colorimetrisch bestimmt; man überzeugt sich dadurch, ob noch Antimon vorhanden ist. In letzterem Falle wird ein viertes Mal elektrolysirt. Der Niederschlag von Antimon und Kupfer wird in Salpetersäure gelöst, mit Ammoniak und einigen Tropfen Schwefelammon versetzt, das Schwefelkupfer abfiltrirt und das Kupfer colorimetrisch (siehe unten) bestimmt. Diese Menge an Kupfer wird von der des Antimons in Abrechnung gebracht und zu der früher erhaltenen zugefügt. *Dz.*

Maurice Lucas. Colorimetrische Bestimmung des Kupfers[2]. — Eine verdünnte Kupfersalzlösung giebt mit Ferrocyankalium eine braunrothe Färbung, da in diesem Falle der in concentrirter Lösung entstehende Niederschlag sich sehr langsam absetzt und die Flüssigkeit klar erscheinen läfst. Die zehnmal empfindlichere Reaction als die durch Ammoniak bewirkte Färbung kann zur Bestimmung geringer Kupfermengen benutzt werden. Verfasser hat diese Methode zur Bestimmung des Sauerstoffgehaltes des käuflichen Kupfers benutzt. (Vgl. das Referat auf S. 775.) Der mit Silbernitrat entstehende Niederschlag wird mit 5proc. Salzsäure behandelt, wodurch das basische Kupfernitrat gelöst wird. Das Kupfer wird (um das Eisen auszuscheiden) durch Elektrolyse

[1] Bull. soc. chim. [3] 19, 817—819. — [2] Daselbst, S. 815—817.

abgeschieden, in Salpetersäure gelöst, die Lösung mit Salzsäure zur Trockniſs gebracht, der Rückstand in 100 ccm Wasser gelöst und mit fünf Tropfen einer 5 proc. Ferrocyankaliumlösung versetzt. Es werden dann 100 ccm Wasser mit 5 Proc. derselben Ferrocyankaliumlösung versetzt und aus einer graduirten Bürette eine Lösung von 0,1 g Kupferchlorid pro Liter bis zum Eintritte der gleichen Färbung zugesetzt. Die verbrauchten Cubikcentimeter der Kupferlösung entsprechen den vorhandenen Zehnteln Milligramm Kupfer. — Die elektrolytische Abscheidung des Kupfers zur Entfernung des Eisens muſs vorgenommen werden, da eine Trennung mittelst Ammoniak auch bei wiederholter Durchführung ungenau ist. Die Bestimmung des Kupfers im Eisen, Stahl und Guſseisen wird in der Weise vorgenommen, daſs das Kupfer in salpetersaurer Lösung elektrolytisch gefällt, hierauf nochmals in Salpetersäure gelöst und elektrolysirt wird und dann nach dem angegebenen Verfahren das Kupfer bestimmt wird. *Dz.*

Richard K. Meade. Eine neue volumetrische Methode zur Bestimmung von Kupfer[1]). — Die schwefelsaure Lösung des Kupfers wird mit Ammoniak neutralisirt und zu der erwärmten Flüssigkeit Sulfocyankalium oder -ammonium hinzugegeben. Das gefällte Kupferrhodanür wird über Asbest filtrirt und der Niederschlag sammt Filter in einem Becherglase mit einer Lösung von etwa halbnormaler Kalilauge oder Natronlauge erhitzt; dabei tritt die Umsetzung: $2\,CuSCN + 2\,KOH = Cu_2(OH)_2 + 2\,KCNS$ ein. Der Niederschlag wird mit heiſsem Wasser ausgewaschen, mit dem Filter in das Becherglas wieder zurückgebracht und das Kupferoxydulhydrat durch Zusatz von Ferrisalz und verdünnter Schwefelsäure wieder in Lösung gebracht. Dabei wird ein Theil des Ferrisalzes nach der folgenden Gleichung reducirt: $Cu_2O + Fe_2Cl_6 + 2\,HCl = 2\,CuCl_2 + 2\,FeCl_2 + H_2O$; das gebildete Ferrosalz, mit dem Factor 1,125 multiplicirt, giebt das Gewicht des Kupfers an. An Stelle von schwefliger Säure kann auch Ammonium- oder Natriumdisulfit verwendet werden. Gegenwart von Arsen, Antimon, Wismuth, Zink wirkt nicht störend. Die Beleganalysen zeigen gute Uebereinstimmung mit den Zahlen, die bei der Bestimmung des Kupfers auf elektrolytischem Wege erhalten wurden. Die Methode ist rasch ausführbar. *Dz.*

R. M. Caven u. Alfred Hill. Die Bestimmung des Kupferoxyduls mit Hülfe von titrirter Kaliumpermanganatlösung[2]). —

[1]) Amer. Chem. Soc. J. **20**, 610—613. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. **17**, 124—125; Ergänzung zu ebendaselbst **16**, 981; JB. f. 1897, S. 934.

Die Filtration des Kupferoxyduls kann mittelst eines Porcellantiegels mit durchbohrter Filterplatte vorgenommen werden bei Anwendung von Asbest als Filtermaterial. Man wäscht den Niederschlag, bringt Filter sammt Niederschlag in überschüssige, gemessene Permanganatlösung, setzt eine bestimmte Menge Oxalsäure im Ueberschusse zu und titrirt mit Permanganatlösung zurück. Das Verfahren ist rasch auszuführen und soll genaue Resultate geben. *Dz.*

Maurice Lucas. Bestimmung des Sauerstoffs im Kupfer[1]. — Kupfer enthält im Allgemeinen nur sehr geringe Mengen fremder Bestandtheile, schliefst aber immer eine beträchtliche Menge Sauerstoff ein, welcher gröfstentheils in Form von Kupferoxydul vorhanden ist. Zur vergleichsweisen Bestimmung des Sauerstoffgehaltes des Kupfers wurde dasselbe im Wasserstoffstrome erhitzt und der Gewichtsverlust ermittelt. Andererseits wurde das Kupfer mit Silbernitrat behandelt und das im Rückstande enthaltene Kupfer bestimmt. Wie Hampe[2] gezeigt hatte, wird bei der Einwirkung von Silbernitrat das Kupfer gelöst und das Oxydul in basisches Kupfernitrat übergeführt. Verfasser modificirte diese Methode in folgender Weise: 1 g Kupfer, in Streifen von 0,15 mm Dicke, wird mit Glaspapier gereinigt, hierauf mit 120 ccm einer 15 proc. neutralen Silbernitratlösung im Vacuum durch 15 Stunden behandelt. Nach der Filtration über Asbest wird der Rückstand kupferfrei ausgewaschen, hierauf nochmals zwei Stunden in gleicher Weise behandelt und mit Salpetersäure ausgewaschen. Durch Behandlung mit Salzsäure wird nunmehr das Silber abgeschieden und das Kupfer elektrolytisch bestimmt. Das Kupfer könnte auch colorimetrisch bestimmt werden mit Hülfe einer Lösung von Ferrocyankalium. (Vgl. S. 773.) *Dz.*

N. S. Kurnakoff und A. A. Sementschenko. Ueber ein wasserhaltiges Lithiumbromocuprit[3]. — Aus dem Verhältnifs, welches zwischen der Farbe und dem Bau der Doppelsalze besteht, liefs sich die Existenz anomal gefärbter Halogencuprite des Lithiums voraussagen, deren Farbe der des betreffenden wasserfreien Salzes entspricht; die Beständigkeit der Hydrate steigt mit der Vergröfserung des Atomgewichtes. Verfasser erhielten durch Verdunsten von 1 Thl. $CuBr_2$ und 2 Thln. $LiBr$ auf dem Wasserbade und Austrocknen im Exsiccator das Bromcuprit $CuBr_2 . 2 LiBr . 6 H_2O$ in Form schwarzer, prismatischer Nadeln mit

[1] Bull. soc. chim. [3] 19, 795—799. — [2] JB. f. 1874, S. 995. — [3] J. russ. phys.-chem. Ges. 30, 701—704.

metallischem Glanz. Der Schmelzpunkt im zugeschmolzenen Rohre ist 75 bis 80°. Das Salz zerfliefst auf der Luft. Durch Bestimmung der Lösungswärme und anderer Daten beweist Verfasser, dafs die betreffenden wasserfreien Doppelsalze mit steigendem Atomgewicht des Halogens unbeständiger werden. *Tit.*

L. Bourgeois. Ueber ein krystallisirtes, basisches Kupferchlorat[1]). — Schon Al. Waechter[2]) hatte eine Mittheilung über die Existenz und die Eigenschaften eines basischen Kupferchlorates gemacht. Wird Kupferchlorat, $(ClO_3)_2Cu + 6H_2O$, erhitzt, so schmilzt es bei 65° im Krystallwasser unter Bildung einer blauen, syrupösen Flüssigkeit; bei 100° tritt Zersetzung ein, die bei 100 bis 110° sehr lebhaft ist. Aus der blauen Flüssigkeit scheidet sich bald das basische Kupferchlorat, $4CuO.Cl_2O_5 + 3H_2O$ oder $(ClO_3)_2Cu + 3Cu(OH)_2$, aus, welches in einer concentrirten Lösung des neutralen Chlorates löslich ist. Das basische Kupferchlorat krystallisirt in grünen Tafeln, welche dem Gerhardtit ähneln, ist unlöslich in Wasser, löslich in sehr verdünnten Säuren. Beim Calciniren wird es geschwärzt unter Bildung von Kupferoxyd neben Kupferoxychlorid und Kupferchlorür. Das Product entspricht in krystallographischer Beziehung der dimorphen, klinorhombischen Varietät des Gerhardtits. Aus dem neutralen Kupferbromat wurde beim Erhitzen ebenfalls ein basisches Kupferbromat als grünlich-blaues Metallpulver erhalten. *Dz.*

H. C. Prinsen Geerligs. Verunreinigtes Kupfersulfat[3]). — Der im Handel befindliche „Kupfervitriol II. Qualität“ enthält 16 bis 20 Proc. $CuSO_4$, 16 bis 21 Proc. $FeSO_4$, 16 bis 24 Proc. $ZnSO_4$ und ist schon äufserlich an seiner schmutzig blaugrünen Farbe zu erkennen. Für gewisse Desinfectionszwecke, z. B. für Maul- und Klauenseuche, ist er ganz gut verwendbar. Bei der qualitativen Prüfung verfährt man in der Weise, dafs man nach der Lösung in sehr verdünnter Schwefelsäure mit etwas Salzsäure und Salpetersäure kurze Zeit kocht und mit Natronlauge fällt. Der Niederschlag wird in Salzsäure gelöst, mit Ammoniak im Ueberschusse versetzt, wobei Kupfer in Lösung geht, Eisen als Hydroxyd zurückbleibt. Im Filtrate vom Natronlaugeniederschlage wird nach dem Ansäuern mit Essigsäure Zink mittelst Ferrocyankalium nachgewiesen. *Dz.*

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 19, 949—953. — [2]) J. pr. Chem. 30, 321. — [3]) Arch. f. Javasuikerindustrie 1898; Ref. Chem. Centr. 69, I, 709.

Goachimo Griggi. Ueber den gleichzeitigen raschen Nachweis von Zinksulfat und Natriumsulfat im Kupfersulfat des Handels[1]). — Man fällt aus der Lösung des Kupfersulfats mittelst Kalilauge das Kupfer als Oxyd und kann nun im Filtrate Zink durch Alkalicarbonat, Natrium durch pyroantimonsaures Kalium nachweisen. *Dz.*

Edward Divers. Die Reaction zwischen Magnesium und einer Kupfersulfatlösung[2]). — Bei der Einwirkung von Magnesium auf Kupfersulfatlösung tritt Reduction ein nach der Gleichung: $2 CuSO_4 + Mg = Cu_2SO_4 + MgSO_4$. Aehnlich verläuft die Reduction von Ferrisulfatlösung entsprechend der Gleichung: $Fe_2(SO_4)_3 + Zn = 2 FeSO_4 + ZnSO_4$. Wasserstoff spielt hierbei keinerlei Rolle, was im Gegensatze zu der Ansicht von Clowes und Caven steht. (JB. f. 1897, S. 954.) *Dz.*

E. G. Bryant. Die Reaction zwischen Magnesium und einer Kupfersulfatlösung[3]). — Bei der Einwirkung von Magnesium auf Lösungen von Natriumchlorid, Calciumchlorid und Calciumnitrat tritt reichliche Wasserstoffentwickelung ein, wobei die Lösung gegen Phenolphtaleïn deutlich alkalisch wurde. Es bleibt ein weifser Rückstand, bestehend aus Calciumoxyd und Magnesiumoxyd, bei Anwendung von Calciumsalzen, während bei Natriumchlorid ein solcher Rückstand nicht erhalten wurde. Auch Ammoniumchlorid und -nitrat zeigen ein ähnliches Verhalten. Diese Versuche führt Verfasser zur Stütze seiner früheren Ansichten über die Einwirkung des Magnesiums auf Kupfersulfat an. (Vgl. JB. f. 1897, S. 954.) *Dz.*

Ludwig Sabbatani. Einige Beobachtungen über das Cuprammonsulfat und Chlorid. [II. Mittheilung[4]).] — Cuprammonsulfat wird beim Kochen mit Wasser in der ersten Phase nach der Gleichung: $CuSO_4 . 4 NH_3 + H_2O = 2 NH_3 + (NH_3)_2H_2SO_4 + CuO$ zersetzt. Bei weiterem Kochen wird durch Dissociation des Ammonsulfates Ammoniak abgespalten, entsprechend der Gleichung: $(NH_3)_2 H_2SO_4 = 2 NH_3 + H_2SO_4$; die auftretende freie Schwefelsäure löst Kupferoxyd gemäfs $CuO + H_2SO_4 = CuSO_4 + H_2O$, und das gebildete Kupfersulfat vereinigt sich mit dem Kupferoxyd nach der Gleichung $CuSO_4 + 3 CuO + 3 H_2O = (CuO)_4SO_3 . 3 H_2O$ zu einem basischen Kupfersulfat, welches als Endproduct resultirt. Analog entsteht bei der Zer-

[1]) L'Orosi 21, 585; Ref. Chem. Centr. 69, II, 990. — [2]) Chem. News 77, 127. — [3]) Daselbst, S. 139. — [4]) Ann. die Farmacoterap. e Chim. 1898, S. 1—15.

setzung des Cuprammonchlorids das basische Chlorid $(CuO)_3 CuCl_2 . 3 H_2O$. Die klare Lösung von Cuprammonsulfat in wenig Wasser wird bei Zusatz von viel Wasser sofort trübe. Wahrscheinlich wird zuerst Kupferoxydhydrat gebildet, welches auf das Ammonsulfat unter Bildung eines stark basischen Salzes, $(CuO)_{10} . SO_3 . 14 H_2O = CuSO_4 . 5 H_2O . 9 Cu(OH)_2$, einwirkt. Zum Schlusse wird die therapeutische Verwerthung des Cuprammonsulfates an der Hand der gefundenen chemischen Thatsachen besprochen. *Dz.*

Chandrabhushan Bhaduri und Iyotibhushan Bhaduri. Ueber Doppelthiosulfate von Kupfer und Natrium [1]. — Ueberläfst man das Gemisch der Lösungen von Natriumthiosulfat und Kupfersulfat einige Zeit lang sich selbst, so scheidet sich ein schön gefärbtes Salz in mikroskopischen Nadeln aus. Die Farbe des Niederschlages ist verschieden, je nach der Concentration und den Mischungsverhältnissen. Die sich bildenden Doppelthiosulfate von Kupfer und Natrium sind bereits von Jochum, Rammelsberg, Vortmann, Lenz, Russel, Kessel untersucht worden. Die Verfasser untersuchten das gelbe Salz, das bei einer Temperatur zwischen 20 bis 30° erhalten wird; aus concentrirten Lösungen scheidet es sich bald ab, aus verdünnten krystallisirt es erst nach längerer Zeit, ist aber dann tiefer gefärbt. Wird das Salz blofs mit Wasser gewaschen bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaction, hierauf zwischen Filtrirpapier geprefst, gepulvert und an der Luft getrocknet, so ist es unbeständig. Ein stabileres Product erhält man, wenn das Salz nach dem Waschen mit Wasser an der Saugpumpe mit Wasser gespült und an der Luft getrocknet, hierauf gepulvert und gesiebt wird. So bereitet, verliert das Salz, über Chlorcalcium aufbewahrt, selbst nach Wochen unbedeutend an Gewicht. Die erste Phase der Reaction besteht in der Reduction der Cupri- zur Cuproverbindung, worauf in der zweiten Phase die Bildung des gelben Salzes erfolgt. Zur vollständigen Abscheidung desselben sind manchmal ein bis zwei Tage erforderlich. Nach der Analyse kommt dem Salze die Formel $7 Cu_2S_2O_3 . 5 Na_2S_2O_3 . 16 H_2O$ zu. Das von Hauer aus concentrirter Lösung von Kupfersulfat und Natriumthiosulfat hergestellte saure Kupferthiosulfat konnte nicht erhalten werden. Das von Kessel [2] und Vortmann [3] beschriebene gelbe Salz konnte von denselben nur erhalten werden, wenn die zwei Lösungen gemengt wurden, so dafs auf 1 Mol. Kupfersalz 2 Mol. Natrium-

[1] Zeitschr. anorg. Chem. 17, 1—17. — [2] JB. f. 1877, S. 273; f. 1878, S. 288. — [3] JB. f. 1888, S. 621.

thiosulfat kamen. Verfasser gelang es nicht, das Salz bei Einhaltung dieses Mischungsverhältnisses, wohl aber bei verschiedenen anderen Mischungsverhältnissen herzustellen. Dasselbe zerfällt, mit Natronlauge behandelt, unter Bildung von Cuprohydrat. Durch secundäre Einwirkung von Natriumthiosulfat auf das letztere entsteht Kupfersulfid, welches demnach nicht, wie Kessel annimmt, als solches im Salze enthalten ist. *Dz.*

W. Muthmann und L. Stützel. Ueber Doppelthiosulfate von Kupfer und Kalium[1]). — Bei den Doppelthiosulfaten von Kupfer und Natrium entstehen isomorphe Mischungen, so dafs trotz der grofsen Krystallisationsfähigkeit dieser Doppelsalze für dieselben von verschiedenen Forschern verschiedene Formeln aufgestellt wurden. Beim Kalium sind die Verhältnisse einfacher, da Isomorphie mit Kupfer nicht vorhanden ist und die entstehenden Verbindungen beständiger sind. Das zu den Versuchen verwendete Kaliumthiosulfat wurde durch Umsetzen des Baryumsalzes mit Kaliumsulfat erhalten. Durch Mischung der Lösungen von 80 g $K_2S_2O_3$ und 20 g $CuSO_4$, Verdünnen auf 1 Liter wurde nach zehn Stunden das *Kaliumcuprithiosulfat*,

$$Cu<^{S-SO_3K}_{S-SO_3K},$$

in feinen, farblosen Nadeln von gerader Auslöschung und schwacher Doppelbrechung erhalten. Die Substanz ist in Wasser ziemlich leicht löslich. Einige Tage mit der Mutterlauge stehen gelassen, bräunt sich das Salz unter Bildung von Schwefelkupfer. Mit verdünnter Natronlauge erhält man eine klare oder nur schwach getrübte Lösung, während concentrirte Natronlauge Ausscheidung von schwarzem Kupferoxyd bewirkt, womit die Verbindung als Cupriverbindung charakterisirt ist. Mit Ferrocyankalium entsteht das braune Cupriferrocyanid. Ammoniak giebt erst nach einigen Minuten die für Cuprisalze charakteristische Blaufärbung im geringen Mafse. Aus diesen Reactionen kann man schliefsen, dafs die Verbindung das Kaliumsalz einer complexen Säure, der Cuprithioschwefelsäure,

$$Cu<^{S.SO_3H}_{S.SO_3H},$$

ist. — Das *Kaliumcuprothiosulfat* wird erhalten, wenn man Lösungen von 10 g Kupfersulfat und 15 bis 20 g Kaliumthiosulfat vermischt, auf etwa 200 ccm verdünnt, worauf aus der intensiven gelben Lösung nach einiger Zeit ein in schönen, gelben Prismen

[1]) Ber. 31, 1732—1735.

krystallisirtes Doppelsalz von der Formel $Cu_2S_2O_3 . 2K_2S_2O_3 + H_2O$ sich ausscheidet. Wenn man aus wässeriger Lösung umkrystallisirt, so erhält man das Tetrahydrat. Die beiden Hydrate geben identische Lösungen, welche alle Reactionen der Cuprosalze geben. Cohen [1]) hat ein Trihydrat beschrieben, welches wahrscheinlich einem Gemische des Di- und Tetrahydrates entspricht. *Dz.*

A. Rosenheim u. S. Steinhäuser. Ueber Alkalithiosulfate des Kupfers. [Vorläufige Mittheilung [2]).] — Bezug nehmend auf die Abhandlung von Muthmann und Stützel (siehe vorstehendes Referat) theilen die Verfasser mit, dafs sie eine chemische und physikalische Untersuchung der Alkalithiosulfate und Alkalisulfate des Kupfers, Silbers und Goldes bereits theilweise durchgeführt haben, um neue Vergleichspunkte zwischen der schwefligen Säure und der unterschwefligen Säure zu erhalten. Das Studium der Kalium- und Ammonium-Kupfer-Thiosulfate führte zu folgenden Verbindungen: 1. $Cu_2S_2O_3 . K_2S_2O_3 + 1^1/_2 H_2O$, gelb krystallinisch; 2. $Cu_2S_2O_3 . 2K_2S_2O_3 + 1^1/_2 H_2O$, gelbe Prismen; 3. $Cu_2S_2O_3 . 2K_2S_2O_3$, weifse Nadeln; 4. $Cu_2S_2O_3 . (NH_4)_2S_2O_3 + 1^1/_2 H_2O$, gelbe Prismen; 5. $Cu_2S_2O_3 . 2(NH_4)_2S_2O_3 + 1^1/_2 H_2O$, weifse Nadeln; 6. $Cu_2S_2O_3 . 2BaS_2O_3 + 4H_2O$, krystallinisch, weifser Niederschlag. Die dritte der angegebenen Verbindungen wird von Muthmann und Stützel als Cupriverbindung ($K_2S_2O_3 . CuS_2O_3$) beschrieben, welche Annahme mit den bisherigen Resultaten der Verfasser noch nicht in Einklang gebracht werden kann. *Dz.*

C. Przibylla. Ueber Tripelnitrite einiger Metalle. [Fortsetzung [3]).] — Die Abweichung einzelner Tripelnitrite von der den typischen derselben zukommenden Zusammensetzung (z. B. $Cu . PbK_2 . 6NO_2$) konnte der Verfasser in der ersten Abhandlung [4]) über diesen Gegenstand nicht erklären. Er vermuthete damals, dafs es Tripelnitrite nach anderen Formeln gäbe, die sich mit einander bei der Untersuchung vermengten. Es wurden eine Reihe von Versuchen nun mit Strontium-Kupfer-Kaliumnitrit angestellt, da sich bei diesen die Abhängigkeit der Zusammensetzung des ausfallenden Salzes von dem Gehalte (und der Concentration) an den einzelnen Constituenten am deutlichsten gezeigt hatte. Es wurden Lösungen von Kupferchlorid, Natriumnitrat und Strontiumchlorid hergestellt, welche die Metalle im Verhältnifs 1Cu:1Sr:2K enthielten. Zu der gesammten Lösung des

[1]) JB. f. 1887, S. 396. — [2]) Ber. 31, 1876—1877. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. 18, 448—463. — [4]) JB. f. 1897, S. 561.

Kupfer- und Kaliumnitrites wurde nun portionenweise die Strontiumlösung zugesetzt, das nach jedem Zusatze ausfallende Salz abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und bei mäfsiger Temperatur getrocknet. Ebenso wurde dann in die vereinigte Kalium-Strontiumlösung die Kupferlösung successive eingetragen und die fractionell ausfallenden Niederschläge gesammelt, während bei einer dritten Versuchsreihe das Kalium das Variable war. Die Analyse der Salzfractionen ergab, dafs die Zusammensetzung derselben willkürlich durch alle drei Metalle variirt werden könne. Dasselbe zeigte sich bei dem Kupfer-Strontium-Ammoniumnitrit, dem Kupfer-Calcium-Kaliumnitrit und dem Nickel-Strontium-Kaliumnitrit. Es lassen sich diese Metalltripelnitrite als isomorphe Mischungen der verschiedenen, unter einander isomorphen Salzreihen auffassen. Dagegen führen die bleihaltigen mehrfachen Nitrite leicht zu Salzen mit scharf auf die Formel stimmenden Analysen, auch wenn eine bestimmte Laugenzusammensetzung nicht innegehalten wird. Auch die Blei-Kupfer-Thaliumverbindungen erwiesen sich als isomorphe Mischungen. Die dargestellten Salze sind auch in krystallographischer Beziehung näher beschrieben. *Dz.*

E. Rubénovitsch. Einwirkung von reinem Phosphorwasserstoff auf Kupfersulfat[1]). — Rose erhielt bei der Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf Kupfersulfatlösung einen schwarzen Niederschlag, dem er die Formel Cu_3P_2 zuschrieb. Verfasser erhielt beim Arbeiten unter Abschlufs der Luft ebenfalls einen schwarzen Niederschlag, der aber die Zusammensetzung $Cu_5P_2 . H_2O$ hatte und nach der Gleichung: $10 CuSO_4 + 5 PH_3 + 6 H_2O = 2 Cu_5P_2 . H_2O + H_3PO_4 + 10 H_2SO_4$ sich bildet. Zu Beginn der Reaction wird die ursprünglich blau gefärbte Flüssigkeit grün. Arbeitet man bei 0°, so kann man die Fällung einige Stunden verzögern. Es scheint hierbei ein Theil des Cuprisulfates zu Cuprosulfat reducirt zu werden und dann der Phosphorwasserstoff auf das Gemisch von Cupri- und Cuprosulfat zur Einwirkung zu kommen. Danach wäre die Verbindung $Cu_5P_2 . H_2O$ als eine Combination von P_2Cu_3 und PCu_3 aufzufassen. Die Substanz beginnt bei 80° Wasser abzugeben, ist bei 150° wasserfrei und hat dann eine rothbraune Farbe. Das Hydrat oxydirt sich langsam, die wasserfreie Verbindung rasch an der Luft. Bei Gegenwart des Luftsauerstoffs wird das gefällte Kupferphosphid etwas zersetzt unter Abscheidung von metallischem Kupfer und Bildung von H_3PO_4.

---

[1]) Compt. rend. **127**, 270—273.

Die Substanz wird von Salpetersäure und Brom leicht angegriffen, von concentrirter Schwefelsäure unter Entwickelung von Phosphorwasserstoff gelöst. Kaliumpermanganat wird durch die Verbindung reducirt. *Dz.*

Theodor William Richards und Benjamin Shores Merigold. Ueber die Cuprosammoniumbromide und die Cuprosammoniumsulfocyanate[1]). — Zur Darstellung des Cuprosammoniumbromids wurden ungefähr 10 g gefälltes Cuprobromid in möglichst wenig wässerigem Ammoniak gelöst und ungefähr 25 ccm Eisessig hinzugefügt. Die Lösung kam in einer mit Wasserstoff gefüllten Glasglocke über Schwefelsäure zur spontanen Verdampfung. Das Bromid scheidet sich in langen, farblosen Krystallen aus, ist leicht löslich in Ammoniumhydroxyd und in Salpetersäure; die Lösung setzt aber bei Behandlung mit anderen Mineralsäuren oder Essigsäure Cuprobromid ab. Bei der Einwirkung von Luft und Wasser oxydiren sich die Krystalle, nehmen zuerst hierbei oberflächlich eine bläulichgrüne Färbung an, welche später gelb und endlich kupferroth wird. Das *Cuprosammoniumsulfocyanat* wurde erhalten, indem Cuprohydroxyd in möglichst wenig wässerigem Ammoniak gelöst und eine concentrirte Lösung von Ammoniumsulfocyanat hinzugefügt wurde. Das erhaltene weifse, krystallinische Pulver wurde mit Alkohol und Aether gewaschen und zwischen Filtrirpapier getrocknet. Das Salz enthielt noch Spuren von Feuchtigkeit, ist im Gegensatze zu der Beständigkeit der meisten anderen Kupferverbindungen mit 2 Mol. Ammoniak leicht zersetzlich, indem es Ammoniak sogar bei gewöhnlicher Temperatur rasch verliert; nach längerer Zeit zeigt sich auch eine Abnahme der Rhodanwasserstoffsäure. Die ausgeführten Analysen führten zu der Formel $Cu_2(NH_3)_2(SCN)_2$. Das *Tetrammoncuprosammoniumbromid*, $Cu_2Br_2(NH_3)_6$ (?), wird dargestellt, indem über trockenes, fein gepulvertes Cuprobromid, welches sich in einem in Eis befindlichen Kugelrohr befindet, trockenes Ammoniakgas geleitet wird, bis die Masse gesättigt ist. Die resultirende Verbindung ist ein schwarzes Pulver, durch Wasser zersetzbar, löslich in Ammoniumhydroxyd und in Salpetersäure; sie ist sehr unbeständig und giebt sehr leicht Ammoniak ab. Die Analyse ist schwierig und etwas unsicher, doch enthält die Verbindung unzweifelhaft *mindestens* 6 Mol. Ammoniak. Das *Triammoncuprosammoniumsulfocyanat*, $Cu_2(NH_3)_5(SCN)_2$, erhält man durch Einwirkung von trockenem Ammoniakgas auf

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 17, 245—252.

trockenes, gepulvertes (auf Eis gekühltes) Cuprosulfocyanat, bis die Masse gesättigt ist. Sie ist unbeständig und giebt, der Luft ausgesetzt, schnell Ammoniak ab. Das *Diammoncupriammoniumsulfocyanat*, $Cu(SCN)_2(NH_3)_4$, wurde dargestellt durch Behandlung von 10 g Cupribromid mit ungefähr 15 ccm starkem Ammoniak, Auflösung des entstandenen Cupriammoniumbromids durch Zufügen von etwas Essigsäure und Fällung mittelst einer gesättigten, ammoniakalischen Lösung von Sulfocyanat. Die tiefblauen Krystalle wurden mit Alkohol gewaschen und zwischen Filtrirpapier getrocknet. Sie sind an der Luft nicht beständig, werden durch Wasser und verdünnte Säuren zersetzt. Das Salz löst sich in siedender Salzsäure, in starker, kalter Salpetersäure und in Ammoniumhydroxyd. *Dz.*

Ernst Schmidt. Ueber die Ammoniakverbindungen des Kupfercyanürcyanids[1]). — Verfasser machte schon vor 20 Jahren die Beobachtung, dafs sich aus einer mit Cyankalium annähernd entfärbten, ammoniakalischen Kupfersulfatlösung beim Stehen in offenen Gefäfsen allmählich tiefgrüne Krystalle der Zusammensetzung $Cu_3(CN)_4 + 3NH_3$ abscheiden. Dieselbe Zusammensetzung war für ein von Zwenger unter denselben Bedingungen dargestelltes Product von Denner gefunden worden. Wie die Versuche von Malmberg (siehe nachstehendes Referat) ergaben, hat eine Reihe von in der Literatur angegebenen, grünen Kupfercyanürverbindungen, welchen verschiedene Formeln beigelegt wurden, die angegebene Zusammensetzung. Das grüne Kupfercyanürcyanidammoniak, $Cu_3(CN)_4 + 3NH_3$, geht durch Ammoniakaufnahme in die wenig beständige Verbindung $Cu_3(CN)_4 + 4NH_3$ über und durch Ammoniakabgabe in das violett gefärbte Salz $Cu_3(CN)_4 + 2NH_3$. Eine ammoniakalische Nickelsulfatlösung scheidet unter denselben Bedingungen ein violett gefärbtes Salz aus. *Dz.*

Edward Malmberg. Ueber Kupfercyanürcyanidammoniak[2]). — Verfasser hat auf Veranlassung von E. Schmidt die von Letzterem dargestellte Ammoniakverbindung des Kupfercyanürcyanids untersucht. Er weist nach, dafs die von einigen früheren Autoren dargestellten grünen Kupfercyanürcyanide ebenfalls die Formel $Cu_3(CN)_4 + 3NH_3$ haben. Das blaue Kupfercyanürcyanidammoniak, $Cu_3(CN)_4 + 4NH_3$, entsteht beim Erhitzen des grünen Salzes mit einer Mischung gleicher Volumina von nicht zu verdünntem Ammoniak und Ammoniumcarbonat während

[1]) Arch. Pharm. 236, 246—248. — [2]) Daselbst, S. 248—260.

einiger Stunden auf dem Wasserbade unter Druck. Beim Erkalten scheiden sich die an der Luft wenig beständigen Krystalle aus. Auch hier zeigen die nach den Angaben früherer Forscher hergestellten blauen Kupfercyanürcyanidammoniake die gleiche, mit der obigen Formel übereinstimmende Zusammensetzung. Es wurde weiters auch das violette Kupfercyanurcyanidammoniak dargestellt in der Weise, dafs das fein zerriebene grüne Salz mit Wasser und etwas Ammoniak so lange gekocht wurde, bis eine filtrirte Probe rein violette Krystalle abscheidet. Das violette Salz ist luftbeständig und nach der Formel $Cu_2(CN)_4 + 2NH_3$ zusammengesetzt. Es wurde auch eine an der Luft leicht zersetzliche, weifse Verbindung erhalten, welche wahrscheinlich die Zusammensetzung $Cu_2(CN)_2 + 2NH_3$ hat und mit Ammoniak je nach der Concentration in die verschiedenen, gefärbten Verbindungen übergeht. *Dz.*

Quecksilber. Silber.

A. Lottermoser. Ueber colloidales Quecksilber[1]). — Durch analoge Reactionen wie bei Gewinnung des colloidalen Silbers erhält man stets einen Niederschlag von Quecksilber. Zinnoxydulsalze führen zum Ziel. Aber das Chlorid reagirt wieder mit dem reducirten Quecksilber unter Bildung von unlöslichem Quecksilberchlorür. Es ist daher das salpetersaure Salz zu verwenden, mit welchem man folgendermafsen verfährt. Die stark verdünnte Lösung des Merkuronitrats wird in die ebenfalls verdünnte Stannonitratlösung [Verhältnifs $2(HgNO_3 + 2H_2O + Sn(NO_3)_2$ + überschüssiges Zinnsalz] unter Umrühren eingegossen, wobei sich eine tiefbraune Flüssigkeit bildet. Durch concentrirtes Ammoncitrat wird colloidales Quecksilber ausgesalzen. Die nur zur Vermeidung basischer Salze den Lösungen beigefügte Säure wird mit Ammoniak unter Vermeidung von Erwärmung neutralisirt, die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit abgehebert, der Rest durch ein poröses Thonfilter abgesaugt und der Niederschlag im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure zu silberglänzenden, in Wasser mit tiefbrauner Farbe löslichen Stücken getrocknet. Natürlich haftet dem Präparat noch etwas Zinn an, das nicht fortzubringen war, ohne die Haltbarkeit zu gefährden. Läfst man Chlorwasser nach und nach auf eine colloidale Quecksilberlösung

[1]) J. pr. Chem. [2] 57, 484—487.

wirken, so tritt zuerst ein Punkt ein, wo die Flüssigkeit milchweifs geworden ist. Sie enthält Quecksilberchlorür in colloidalem Zustande. Bei weiterem Zusatz von Chlorwasser erhält man die farblose Quecksilberchloridlösung. Dasselbe ist bei Bromwasser, nicht aber bei Jodlösung zu bemerken. *Fl.*

W. Kerp. Zur Kenntnifs der Amalgame[1]. — Aus der Literatur über diesen Gegenstand ergiebt sich, dafs wohl verdünnte Amalgame allgemein als Lösungen aufgefafst werden, über die Natur der festen Amalgame aber als chemische Verbindungen oder isomorphe Mischungen die Meinungen sehr aus einander gehen. Verfasser beschäftigt sich zunächst eingehend mit Natriumamalgam, mit dem er systematische Löslichkeitsversuche anstellte. Durch Zusammenschmelzen in gewöhnlicher Weise hergestelltes Natriumamalgam und Quecksilber in entsprechendem Verhältnifs, oder auch übersättigte Lösungen durch Zusammenschmelzen von festem Amalgam mit Quecksilber hergestellt, wurden in Probirröhrchen, die bis 40° mit Gummistopfen und Kappen wasserdicht verschlossen, oberhalb dieser Temperatur aber zugeschmolzen waren, wechselnden Temperaturen ausgesetzt in einer Anzahl von Versuchsreihen, in denen dieselbe zwischen 0 und 99,8° schwankte. Durch einen Gooch'schen Tiegel, dessen Boden durch einen gut passenden Lederstreifen bedeckt war, wurde mit möglichster Geschwindigkeit, so dafs sich die Temperatur nicht wesentlich ändern konnte, der gebildete, krystallinische feste Körper von der Mutterlauge, welche natürlich eine bei dieser Temperatur gesättigte Lösung darstellte, stark abgesaugt. Die in den sichtbar brauchbarsten Theilen von Mutterlauge und festem Amalgam ausgeführten Natriumbestimmungen ergaben, dafs der Gehalt an Natrium in dem festen Amalgam von dem Mittelwerthe 2,13 Proc. in allen Versuchsreihen nur sehr wenig abwich, während die Mutterlauge von 0,547 bei 0° bis 1,112 Proc. bei 99,8° wechselnde Mengen Natrium enthielt. Das feste Amalgam ist also bei allen Temperaturen dasselbe und hat die Zusammensetzung $NaHg_5$, wofür sich 2,25 Proc. Natrium berechnet. Ist nun in der Mutterlauge auch stets dieses feste Amalgam in Lösung, so ergiebt sich dessen Löslichkeit aus der Natriumbestimmung zu 24,33 bei 0° bezw. 49,46 Thln. bei 99,8° in 100 Thln. Quecksilber. Die Verbindung $NaHg_5$ besitzt keinen festen Schmelzpunkt, beginnt bei 105° zu erweichen, wird aber erst bei 138 bis 139° vollständig dünnflüssig; beim Abkühlen bilden sich schon bei 137°

[1] Zeitschr. anorg. Chem. 17, 284—309.

die ersten Krystalle, aber erst bei 103° wird alles fest. Während Natrium in Quecksilber von 0 bis 100° proportional der Temperatur löslicher wird, mufs die Löslichkeit über 100° viel schneller zunehmen, da ja nach den Schmelzversuchen bei 138° mindestens 2,25 Proc. Natrium in Lösung sind. Als eine isomorphe Mischung kann $NaHg_5$ nicht aufgefafst werden, weil es von 0 bis 100° stets dieselbe Zusammensetzung hat, andererseits aber spricht der Zerfall beim Schmelzen gegen die Annahme einer bestimmten chemischen Verbindung. Am besten fafst man sie auf als chemische Verbindung mit Krystallquecksilber, also $NaHg + 4Hg$ oder $Na_2Hg + 9Hg$. Diese Amalgame lösen sich nun in Quecksilber mit mehr oder weniger Krystallquecksilber auf. An Natrium noch reichere Amalgame sind schon wieder Legirungen, die dann wie alle Legirungen einen niedrigeren Schmelzpunkt haben als die Componenten. Diese Legirungen wirken auch nur stürmisch auf Wasser, die natriumärmeren Amalgame durchaus träge. Verfasser giebt dann einige Mittheilungen über andere Amalgame. Kaliumamalgam, durch elektrolytische Zersetzung von Chlorkalium erhalten, stellt grofse, harte, silberglänzende Krystalle von 1,46 bis 1,58 Proc. Kalium dar. Die Formel KHg_{12} verlangt 1,60. Baryumamalgam auf ähnliche Weise am besten bei 64,7 und 81° hergestellt, weil bei diesen Temperaturen die Krystalle am wenigsten Mutterlauge einschliefsen, sind glänzende Würfel von 5,17 bis 5,24 Proc. Baryum. Die Formel $BaHg_{12}$ verlangt 5,40 Proc. Die Darstellung des Strontiumamalgams ist noch schwierig und insofern unvollständig, als die Zahlen noch schlecht übereinstimmen. Am besten dürfte die Formel $SrHg_{11}$ stimmen. Doch können möglicherweise auch zwei feste Strontiumamalgame unter 100° existiren. Zum Schlufs führt Verfasser einige Versuchsreihen an für die Zersetzung von Natriumamalgam durch Wasser, bezw. Natronlauge oder Kochsalzlösung. Bei reinen Reagentien geht die Zersetzung äufserst langsam von statten. Enthält aber z. B. die aus dem Aetznatron des Handels hergestellte Natronlauge nur Spuren von Blei, Eisen oder Zink, so erfolgt vermuthlich aus elektrischen oder katalytischen Ursachen stürmische Wasserstoffentwickelung. *Fl.*

J. R. Pitman. Die Einwirkung von Schwefelsäure auf Quecksilber [1]. — Baskerville und Miller [2]) constatirten eine Einwirkung von Quecksilber auf Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur. Im Interesse der Genauigkeit der Bestimmungen mit dem

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 20, 100—101. — [2]) JB. f. 1897, S. 976.

Lunge'schen Nitrometer, machte Verfasser verschiedene Versuche mit trockenem und feuchtem Quecksilber mit 8 bis 10 Thln. Schwefelsäure einerseits, mit der 70 fachen Menge andererseits, unter Luftabschluſs oder -zutritt — nie konnte die Entwickelung eines Gases oder eine andere Reaction nachgewiesen werden. Selbstverständlich aber wurden alle Versuche bei der gewöhnlichen Zimmertemperatur von 25,5° ausgeführt. Vgl. Baskerville und Miller, diesen JB., S. 404. *Fl.*

C. Reichard. Die maſsanalytische Bestimmung des Quecksilbers durch arsenige Säure in alkalischer Lösung [1]). — Die abgewogene und gelöste Menge eines Quecksilbersalzes wird mit einer im Ueberschuſs zugesetzten Lösung von arseniger Säure in Natronlauge in arsenigsaures Quecksilber verwandelt und die Lösung zum Sieden erhitzt. Das Quecksilber scheidet sich dabei vollkommen als schwarzes Metallpulver ab. Man filtrirt noch heiſs und wäscht das Filter aus. Im klaren Filtrate bestimmt man mit Jod oder Kaliumpermanganat die Menge der nicht in Arsensäure übergegangenen arsenigen Säure. Aus dem zu dieser Oxydation verbrauchten Sauerstoff kann man dann die Menge und Oxydationsstufe des vorhanden gewesenen Quecksilbers berechnen. Die Beleganalysen, mit abgewogenen Mengen Quecksilberchlorid ausgeführt, ergeben für Sauerstoff berechnet 0,005 920 g, gefunden 0,005 960 g. *Fl.*

L. Vanino und F. Treubert. Zur Trennung von Quecksilber- und Wismuthsalzen [2]). — Wie der eine der Verfasser schon früher [3]) erwähnt, eignet sich die Reaction von Wasserstoffsuperoxyd und unterphosphoriger Säure zur quantitativen Trennung von Metallen. Versetzt man eine schwach salzsaure Lösung von Sublimat und Wismuthoxychlorid mit einer Mischung von unterphosphoriger Säure und Wasserstoffsuperoxyd (ein Tropfen käufliche unterphosphorige Säure auf 1 ccm Wasserstoffsuperoxyd), so fällt Quecksilber quantitativ als Chlorür aus, während Wismuth in Lösung bleibt. Der filtrirte Niederschlag wird mit verdünnter Salzsäure und dann mit Wasser ausgewaschen und bei 105° getrocknet. Im Filtrat zerstört man die Salzsäure und das Wasserstoffsuperoxyd durch Erwärmen mit Natronlauge bis zu schwach alkalischer Reaction. Man fügt nochmals unterphosphorige Säure hinzu und erwärmt unter beständigem Umrühren über freier

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 37, 749—751. — [2]) Ber. 31, 129—130. — [3]) Ber. 30, 2001; JB. f. 1897, S. 1004.

Flamme, bis sich der gebildete Niederschlag vollständig abgeschieden hat. Durch Druck mit dem Glasstabe führt man denselben zweckmäfsig in eine metallisch compacte Masse über, filtrirt und trocknet auf gewogenem Filter bei 105°. Die angeführten Analysen zeigen gute Uebereinstimmung mit der Berechnung. *Tl.*

J. N. Swan. Ueber einige Doppelhaloide des Quecksilbers [1]). — Nach Mittheilung der über diese Frage vorliegenden Literatur, beschreibt Verfasser die Art der Darstellung — im Wesentlichen Auskrystallisiren von Lösungen, die in Bezug auf die Componenten systematisch variirend zusammengesetzt sind — und die Analysenmethoden, wobei er sich auf Quecksilber und Chlorbestimmungen beschränkt. Es wurden vom Anilin, o- und m-Toluidin die Doppelsalze vom Typus $RNH_3Hg_2Cl_5$, RNH_3HgCl_3 und $(RNH_3)_2HgCl_4$ dargestellt, während von p-Toluidin nur die zweite Art zu erhalten war. Bei allen vier Basen zersetzt sich aber gerade diese Art der Doppelhaloide beim Umkrystallisiren aus angesäuerter wässeriger Lösung, während die anderen beständiger sind. Das *Anilindichlormercurat*, $C_6H_5NH_3Hg_2Cl_5$, bildet weifse rosettenförmige Aggregate, ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in Aether wenig löslich, leicht dagegen in Alkohol. Durch längeres Kochen in diesem Lösungsmittel wird es ebenso wie alle anderen zersetzt. Das *Anilinchlormercurat* wurde nur in wenigen kleinen Krystallen erhalten und nicht näher beschrieben. Das *Dianilinchlormercurat* krystallisirt in glänzenden Nadeln und ist in Wasser und verdünnten Säuren leichter löslich als die beiden ersten. Den entsprechenden Anilinsalzen in allen Eigenschaften, d. h. Krystallform, Löslichkeit und Zersetzlichkeit ganz ähnlich sind auch das *o-Toluidindichlormercurat*, das *o-Toluidinchlormercurat*, das *Di-o-toluidinchlormercurat*, das *m-Toluidindichlormercurat*, *m-Toluidinchlormercurat* und das *Di-m-toluidinchlormercurat*, sowie das *p-Toluidinchlormercurat*. Aus einer Lösung von 4 g o-Toluidinchlorhydrat und 12 g Quecksilberbromid wurden einheitliche Krystalle der Formel $C_7H_7NH_3HgBr_2Cl$ erhalten. Von unorganischen Doppelhaloiden wurden ein Magnesium-, ein Strontium- und ein Baryumsalz dargestellt. von Bonsdorff beschreibt das Magnesiumsalz als der Formel $MgHg_3Cl_8 + 5H_2O$ entsprechend zusammengesetzt. Des Verfassers Analysen stimmen besser auf die Formel $MgHg_3Cl_8 + 6H_2O$. Die Frage ist nicht genau zu entscheiden, weil es sehr schwer ist, von Mutterlauge freie Kry-

[1]) Amer. Chem. J. 20, 613—633.

stalle zu erhalten, und das Krystallwasser sich durch blofses Erhitzen nicht bestimmen läfst. Für das Strontiumsalz, welches in haarförmigen Krystallen erhalten wird, giebt Bonsdorff die Formel $SrHg_2Cl_6 + 2H_2O$, der Verfasser $S_3Hg_3Cl_3 + xH_2O$. Das schwer lösliche *Baryumtrichlormercurat* entspricht der Formel $BaHg_3Cl_3 + 8H_2O$. *Fl.*

U. Alvisi. Neue Untersuchungen über die Bildung von rothem Quecksilbersulfid auf nassem Wege [1]). — Wenn man die Verbindungen 1. $Hg(C_2H_5S)_2$, 2. $HgCl(C_2H_5S)$, 3. $HgCl_2(C_2H_5)_2S$, 4. HgCl in gelbem Schwefelammonium suspendirt, so geben alle vier, und zwar in der angegebenen Reihenfolge, in immer längerer Zeit schliefslich rothes Quecksilbersulfid, wobei bei 3. und 4. nicht isolirte Zwischenstufen bemerkbar waren. Auch bei Behandlung mit Schwefelwasserstoff geht Aethylmercaptid, und zwar sowohl in wässeriger Suspension als in alkoholischer Lösung, ja selbst in angesäuerter Lösung, in Quecksilbersulfid über. *Fl.*

Otto Pfeifer. Herstellung von reinem Silber [2]). — Chlorsilber alter Abfälle wird aus seiner ammoniakalischen Lösung mit Salzsäure frisch gefällt, über Watte filtrirt und mit heifsem Wasser ausgewaschen, dann in einer Thonzelle mit Schwefelsäure angesäuert. Diese Zelle stellt man in ein Batterieglas, in welchem sich verdünnte Schwefelsäure und eine Zinkplatte befindet. Diese letztere steht mittelst Platindraht mit einem als Kathode in die Thonzelle eingestellten Platinblech in Verbindung. Nachdem man das so gebildete Element ein bis zwei Tage sich selbst überlassen hat, braucht man das durch Reduction entstandene, grau aussehende speckige Silberpulver nur mit destillirtem Wasser abzuspülen. *Fl.*

Otto Kulm. Herstellung von reinem Silber [3]). — Die Methode des Verfassers beruht auch auf der Reduction des Chlorsilbers durch ein Zink-Platinelement (vgl. vorstehendes Referat) und unterscheidet sich von der Pfeifer'schen nur durch die Anordnung. An Stelle der Thonzelle und des Platinbleches, welches durch einen Platindraht mit dem Zink verbunden ist, verwendet Verfasser eine Platinschale, welche in eine mit verdünnter Schwefelsäure gefüllte Porcellanschale gestellt wird. Die Zinkstückchen berühren die Platinschale von aufsen. Das Silber mufs mit Schwefelsäure ausgekocht werden. Es enthält voraussichtlich Spuren von Zink. *Fl.*

---

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 7, II, 97—98. — [2]) Chemikerzeit. 22, 775. — [3]) Daselbst, S. 868.

D. Tommasi. Verfahren zur elektrolytischen Entsilberung von Blei[1]. — Verfasser verringert den Widerstand des Bades durch möglichste Annäherung der Elektroden an einander. Kurzschlufs wird dadurch vermieden, dafs die kreisförmige Kathode so zwischen den Anoden rotirt, das immer nur die Hälfte in das Bad eintaucht. Die herausragende Hälfte wird durch Bürsten continuirlich von dem etwa abgeschiedenen Blei befreit. Der Elektrolyt besteht aus Doppelacetaten von Blei und Natrium oder Blei und Kalium und enthält aufserdem einen geheim gehaltenen Zusatz, der die Bildung von Bleisuperoxyd an der Anode verhindern soll. *Op.*

Salomon Ganelin. Verfahren zur Verarbeitung von Schwefelblei und Schwefelsilber. [D. R.-P. Nr. 97 943[2].] — Die Schwefelblei oder Schwefelsilber enthaltenden Erze, z. B. geschwefelte Bleizinkerze, werden in ein geschmolzenes wasserfreies Halogensalz, z. B. Zinkchlorid, eingeführt, das durch die genannten Sulfide zersetzt werden kann. Es tritt eine Doppelzersetzung in der Richtung ein, dafs Blei- und Silbersulfid sich mit dem Chlorid zu Blei- und Silberchlorid umsetzen, während jenes in Sulfid verwandelt wird. Aus dem gewonnenen Chloride können nach ihrer Trennung von dem Sulfid durch metallisches Zink die Metalle ausgeschieden werden. *Op.*

Wilhelm Feit. Verfahren zur Gewinnung von gold- und silberreichem Blei aus ärmerem Blei. [D. R.-P. Nr. 94 740[3].] — Der zum Abtreiben des Bleies erforderliche Sauerstoff wird nicht wie bisher aus der Atmosphäre genommen, sondern aus einer sauerstoffreichen chemischen Verbindung. Es eignen sich hierfür die in salpetrigsaure Salze umzuwandelnden salpetersauren Salze, was bisher mittelst reinem Blei geschah. Hierbei bildet sich aufser dem salpetrigsauren Salz Bleioxyd neben unzersetztem metallischen Blei. Bei der Benutzung von edelmetallhaltigem Blei für den vorliegenden Zweck sammelt sich der gesammte Edelmetallgehalt des Bleies in dem unzersetzten Blei an, welches durchschnittlich ein Siebentel des aufgewendeten Bleies beträgt. — In ähnlicher Weise können statt sauerstoffhaltiger Substanzen auch Schwefel enthaltende Verbindungen verwandt werden, z. B. bei der Darstellung von Cyaniden aus Rhodaniden, wobei neben unzersetztem, die Edelmetalle aufnehmenden Blei Bleisulfid erhalten wird, während das Rhodanid in Cyankali verwandelt wird. *Op.*

[1] Zeitschr. angew. Chem. 1898, S. 244. — [2] Patentbl. **19**, 558. — [3] Daselbst, S. 10.

Ludwig Höpfner. Verfahren, Silberbeläge mit Metallen galvanisch zu überziehen. [D. R.-P. Nr. 95 721 [1]).] — Bei der nachträglichen Verkupferung von durch Reduction ammoniakalischer Silbernitratlösungen hergestellten Silberspiegeln löst sich die dünne Silberhaut gewöhnlich mit dem darauf niedergeschlagenen Kupfer in Form von Schuppen von dem Unterlagskörper (Glas) ab. Diesem Uebelstand wird dadurch abgeholfen, dafs dem Kupferbade Ammoniumnitrat zugesetzt wird, oder aber Ammoniumsalze solcher organischer Säuren, die sich aus den zur Reduction des Silbers bei der Silberspiegelerzeugung etwa mit angewendeten Aldehyden und Aldohexosen durch Oxydation ableiten, und deren Metallsalze löslich sind. *Op.*

A. Lottermoser und E. v. Meyer. Zur Kenntnifs des colloidalen Silbers. [2. Mittheilung [2]).] — Zur Umwandlung von colloidalem Silber in molekulares sind desto geringere Säuremengen nothwendig, je stärker die Affinitätsgröfse der Säure ist. Dies ist das Resultat der ersten Mittheilung [3]). Dabei war aber die Zeit unberücksichtigt gelassen. Indem nun Verfasser die ganze Säuremenge auf einmal hinzufügen und die Zeit notiren, in welcher in einem auf eine Glasplatte aufgetragenem Tropfen beim Durchblicken auf weifses Papier die erste Ausscheidung feiner Silbertheilchen zu beobachten war, gelangen sie bei Verwendung wechselnder Mengen Säuren in wechselnder Concentration zu einer Tabelle, aus der folgende Proportionalitätsgesetze herauszulesen sind: 1. Bei annähernd gleicher Concentration ist um so mehr Zeit zur Umwandlung erforderlich, je weniger Säure vorhanden ist. 2. Die Mengen der Säuren, welche die Umwandlung in der gleichen Zeit herbeiführen, stehen im umgekehrten Verhältnifs der Concentration der Lösungen. Bei Wechselwirkung von Quecksilberchlorid und colloidalem Silber (in Lösungen) erhält man bei genügender Verdünnung beide Chlorüre in colloidaler Lösung. Colloidale Jodsilberlösung hat für die Photographie keinen Werth, vielleicht aber einen therapeutischen. *Fl.*

N. Revay. Studien über die elektrolytische Trennung von Kupfer und Silber, Kupfer und Quecksilber und Kupfer und Arsen [4]). — Die elektrolytische Trennung des Silbers und Kupfers aus salpetersaurer Lösung ist möglich unter Anwendung von Spannungen bis zu 1,4 Volt. Um einen gut haftenden, wenn auch nicht vollständig glatten Silberniederschlag zu

[1]) Patentbl. 19, 195. — [2]) J. pr. Chem. [2] 57, 540—543. — [3]) JB. f. 1897, S. 981. — [4]) Zeitschr. Elektrochem. 4, 313—316, 329—333.

erhalten, empfiehlt es sich, auf etwa 70° zu erwärmen. Während des Ganges der Elektrolyse ist das Auftreten von Silbersuperoxyd (Ag_2O_2) auf der Anode in feinen, von dem Umfange der Anode ausschiefsenden Nadeln bemerkenswerth. Es erklärt sich dies dadurch, dafs die Lösung an der Anode alkalisch wird, indem Hydroxylionen secundär gebildet werden, welche Silberhydroxyd ausscheiden, welches wieder durch gebildetes Wasserstoffsuperoxyd zu Silbersuperoxyd oxydirt wird. Wird die Lösung von vornherein stärker angesäuert, so ist die Superoxydbildung geringer. Die Trennung aus cyankaliumhaltiger Lösung ist der aus saurer Lösung vorzuziehen, weil das Silber hier in schön weifser, zusammenhängender Form ausfällt. Auch tritt weder schwammige Ausscheidung noch Superoxydbildung ein. Bisweilen war eine weifse Abscheidung von AgCy bemerkbar. Doch geht dieser Niederschlag schon durch Umrühren oder Zufügen geringer Mengen von Cyankalium wieder in Lösung. Ein unangenehmer Nachtheil der Methode ist die Veränderlichkeit der Zersetzungsspannung mit der Concentration des Silbers; auch die Differenz beider Spannungen ist von der vorhandenen Menge beider Salze abhängig. Die Methode ist daher nur mit Vorsicht zu gebrauchen und läfst eine nahezu vollständige Abscheidung des Silbers nur bei geringen Kupferconcentrationen zu. — Die *Trennung des Quecksilbers vom Kupfer* gelang in salpetersaurer Lösung nicht. Die Fällung aus oxalsaurer Lösung wurde nicht näher studirt. Die Trennung aus Cyankaliumlösung gab bei Anwendung von 0,5 bis 0,6 g $CuSO_4 . 5\,aq$ und 3 g KCN bei gewöhnlicher Temperatur gute Resultate, doch wurde keine quantitative Ausscheidung erzielt, da gegen Ende der Elektrolyse die Spannung sehr steigt. Die Trennung des Kupfers vom Arsen bietet keine Schwierigkeiten, so lange das Arsen in der höheren Oxydationsstufe vorhanden ist. Enthält die Lösung das Arsen als dreiwerthiges positiv geladenes Ion, so ist eine elektrolytische Trennung fast ausgeschlossen. Ist aber das dreiwerthige Arsen als Anion vorhanden, so ist eine Trennung möglich. Die Versuche wurden mit schwefelsaurer Lösung angestellt bei Verwendung von Kaliumarseniat. Die Spannung betrug 1,6 bis 1,8 Volt. Wird die Spannung zu hoch, so mengt sich dem Kupfer leicht Arsen bei. Die Trennung der beiden Elemente aus ammoniakalischer Lösung scheint ebenfalls ziemlich gute Resultate zu geben. *Dz.*

F. W. Küster und H. v. Steinwehr. Ueber die elektroanalytische Abscheidung des Silbers aus salpetersaurer Lösung

und die Trennung desselben vom Kupfer [1]). — Die Angaben in den Lehrbüchern sind insofern unrichtig, als von Stromdichte die Rede ist, wo von Spannung gesprochen werden sollte. Analysen, nach diesen Vorschriften ausgeführt, bringen stets das Silber in schlammiger, zur Wägung ungeeigneter Form zur Abscheidung. Nach etwa 100 systematischen Versuchen geben Verfasser folgende Methode. Man erwärmt die Lösung auf 55 bis 60°, setzt 1 bis 2 ccm Salpetersäure (1,4) und 5 ccm Alkohol (zur Verhinderung der Superoxydbildung) hinzu und hält die Badspannung constant auf 1,35 bis 1,38 Volt. Ohne Aufsicht würde aber die Spannung durch das sich abscheidende Silber beständig steigen. Die Bildung des Silbersuperoxyds entspricht der Entstehung des Bleisuperoxyds im Accumulator. *Fl.*

Berthelot. Einwirkung von Alkalichlorid auf Silber [2]). — Auf antiken Silbervasen findet sich häufig ein Ueberzug von Silberchlorür, der die Erkennung der Inschriften stört, aber durch die gewöhnlichen Lösungsmittel nicht zu entfernen ist. Dadurch angeregt, studirt Verfasser den Verlauf der Einwirkung von Alkalichlorid auf Silber und findet, dafs sich auf Silberlamellen ganz allmählich sehr fest sitzende Kryställchen von Doppelchloriden bilden, und zwar bleiben die Silberstückchen in Kaliumchloridlösung blank, während sie sich in Chlornatriumlösung, wie unter Bildung eines Subchlorids, dunkelviolett färben. *Fl.*

L. Vanino. Ueber die Einwirkung alkalischer Formaldehydlösung auf die Halogenverbindungen des Silbers und auf Silberrhodanid [3]). — Alkalische Formaldehydlösung bewirkt die quantitative Reduction der Silberhalogen- und Rhodanverbindungen zu metallischem Silber in wenigen Minuten. Bei dem Chlorsilber geht es am leichtesten; beim Jodsilber mufs man die Flüssigkeit kochen, beim Rhodanid starken Ueberschufs von Alkali und Formaldehyd anwenden. Die Methode eignet sich zur bequemeren Abscheidung des Silbers aus den Rückständen der Vollhard-schen Silberprobe als alle anderen Methoden. Eisenrhodanid wird nämlich nicht zu Eisen reducirt, während Silber quantitativ ausfällt. *Fl.*

D. Konowaloff. Ueber die Löslichkeit des Ammoniaks in wässerigen Lösungen von Silbernitrat [4]). — Die Versuche wurden bei 60° angestellt, da bei dieser Temperatur die Löslichkeit des Ammoniaks im Wasser dem Henry-Dalton'schen Gesetz folgt.

---

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 4, 451—455. — [2]) Ann. chim. phys. [7] 14, 205—206. — [3]) Ber. 31, 3136—3139. — [4]) J. russ. phys.-chem. Ges. 30, 371.

Es wurde nach dem Verfahren von Doyer[1]) das Gewicht des Ammoniaks bestimmt, welcher aus der Lösung von bestimmter Concentration durch ein gegebenes Luftvolumen mitgenommen wird. Die Versuche ergaben, dafs, wenn man von der Zahl der gelösten Moleküle Ammoniaks die doppelte Anzahl der Silbernitratmoleküle abzieht, der Rest des Ammoniaks dieselbe Löslichkeit zeigt wie in reinem Wasser, und dafs auf diesen Theil des Ammoniaks das Henry-Dalton'sche Gesetz sich ersteckt. Ist m die Anzahl der Ammoniak-, n die der Silbernitratmoleküle und H die Dampfspannung in Millimeter, so wird die Löslichkeit bei 60° sowohl im Wasser, wie in Silbernitratlösung, durch die Formel ausgedrückt: $H = 56{,}58\,(m - 2\,n)$. Die berechneten Zahlen stimmen innerhalb der Versuchsfehler mit den beobachteten überein. Die Verbindung $AgNO_3 . 2NH_3$ kann leicht durch Sättigung einer concentrirten Silbernitratlösung mit Ammoniak erhalten werden. Die wässerige Lösung derselben riecht nicht nach Ammoniak. Uebereinstimmend mit den Beobachtungen des Verfassers hat auch Raoult gefunden, dafs die Löslichkeit des Ammoniaks in Ammoniumnitrat- und Natriumnitratlösungen dieselbe ist wie im reinen Wasser. *Tit.*

Jarry. Ueber ammoniakalische Silberbromide[2]). — Durch Einwirkung flüssigen Ammoniaks bei — 30° auf gelbes Silberbromid, geht dieses in die weifse Verbindung $AgBr + 3NH_3$ über. Saugt man die überschüssige Flüssigkeit ab und erhöht allmählich die Temperatur, so verliert die Verbindung $1^1/_2 NH_3$ und geht in die weifse Verbindung $AgBr + 1^1/_2 NH_3$ über, bei + 35° entsteht wieder gelbes Silberbromid. Auch in concentrirter wässeriger Lösung entstehen die Verbindungen, doch mufs die Lösung an Ammoniak so gesättigt sein, dafs sein Partialdruck so grofs ist als der des Ammoniaks bei der Dissociation der genannten Verbindungen im Vacuum bei der entsprechenden Temperatur. Diese Beziehung erklärt die Mifserfolge von Rammelsberg. Auch die Löslichkeitscurve von Silberbromid in wässeriger ammoniakalischer Lösung bei 0° spricht für die Existenz dieser Verbindungen. So lange nämlich das Wasser weniger Ammoniak enthält, als dafs sein Partialdruck 8 mm Quecksilber beträgt, ist Silberbromid gelöst, zwischen 8 mm und 60,5 besteht die Verbindung $AgBr + 1^1/_2 NH_3$, darüber hinaus die Verbindung $AgBr + 3NH_3$. Dem entsprechend hat die auf einem Coordinatensystem gezeichnete Curve zwei Knicke. *Fl.*

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 6, 481; JB. f. 1890, S. 153, 155. — [2]) Compt. rend. 126, 1138—1142.

H. Pélabon. Einwirkung von Wasserstoff auf Schwefelsilber und die umgekehrte Reaction [1]). — Beide Reactionen sind bekannt, aber ihre Grenzen nicht. Verfasser findet folgende Sätze: 1. Oberhalb 250° wirkt Wasserstoff auf Schwefelsilber ein und bildet schliefslich ein Gleichgewicht; 2. Schwefelwasserstoff wirkt auf Silber bis zu einer gewissen Grenze; 3. beide Grenzen sind bei derselben Temperatur (oberhalb 250°) identisch; 4. je höher die Temperatur, desto schneller stellt sich das Gleichgewicht her und 5. bei Temperaturen oberhalb 580° fast momentan; 6. der Werth des Verhältnisses des Partialdrucks des Schwefelwasserstoffs zum Gesammtdruck ist nur von der Temperatur, nicht vom physikalischen Zustande der festen Körper abhängig und 7. unveränderlich, wenn auch vorher Schwefel, Silber oder Wasserstoff hinzugethan wurde. *Fl.*

A. Hantzsch. Ueber Silberdisulfid [2]). — Aus einer Lösung von Silbernitrat in Benzonitril wird durch eine Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff schwarzbraunes, auch unter dem Mikroskop amorphes *Silberdisulfid*, Ag_2S_2, gefällt. Nach 12stündigem Stehen wird rasch abgesaugt, mit Benzonitril, Alkohol und Aether gewaschen und ebenso rasch auf Thonplatten im Exsiccator getrocknet. Das Silberdisulfid oxydirt sich nämlich sehr leicht an der Luft, zersetzt sich aber erst bei sehr hoher Temperatur unter Bildung von Schwefeldioxyd und metallischem Silber. Es ist in den üblichen Lösungsmitteln unlöslich. An Schwefelkohlenstoff giebt es keinen Schwefel ab, während Salzsäure unter Bildung von Chlorsilber Schwefel abscheidet. Weder aus anderen Lösungsmitteln, noch aus Lösungen anderer Metalle in Benzonitril konnten diese Disulfide dargestellt werden. Ammoniak fällt aus der Lösung von Silbernitrat in Benzonitril das bereits bekannte *Silberdiaminnitrat*, $Ag(NH_3)_2NO_3$. *Fl.*

E. Mulder. Ueber Silberperoxysulfat [3]). — Bei der Elektrolyse einer halbgesättigten Lösung von Silbersulfat entsteht ein schwarzer, krystallisirter Niederschlag, den Verfasser als Silberperoxysulfat bezeichnet und dem die Zusammensetzung $5Ag_2O_2 . 2Ag_2SO_7$ zuzukommen scheint. Während der Elektrolyse mufs continuirlich mit Silbercarbonat die freie Schwefelsäure neutralisirt werden, da durch die letztere der Niederschlag leicht zersetzt wird. Diese Neutralisation erzielt Verfasser, indem er die Flüssigkeit mittelst

[1]) Compt. rend. 126, 1864—1866. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 19, 104—105. — [3]) Verh. d. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam 6. August 1898; Ref. Chem. Centr. 70, I, 16.

einer archimedischen Schraube fortwährend über ein kleines Filter mit Silbercarbonat pumpt. Beim Kochen mit Wasser wird das Silberperoxysulfat unter Entwickelung von Sauerstoff und Bildung von Ag_2O_2 zersetzt. Das Product wird daher als eine Verbindung von Ag_2O_2 und oxyschwefelsaurem Silber angesehen. Letzteres würde sich von einer Säure $H_4S_2O_{14}$ ableiten. Zum Schlusse werden noch nähere Angaben über die Arbeitsweise bei der Analyse der Verbindung gemacht. *Dz.*

E. Mulder. Ueber Silberperoxynitrat und ein Silberdioxyd. 4. Mittheilung [1].] — Aus dem Silberoxynitrat, Ag_7NO_{11}, läfst sich in den früher [2]) beschriebenen Apparaten und Methoden nach einander erst 1 Atom, dann durch Einwirkung von Wasser ein zweites Atom Sauerstoff entfernen, und es verbleibt Silberdioxyd gemäfs den Gleichungen:

$$Ag_7NO_{11} = 3\,Ag_2O_2 + O + AgNO_4$$
$$AgNO_4(+ \text{Wasser}) = AgNO_3 + O.$$

Durch kaltes Wasser wird Silberoxynitrat nur sehr langsam, nach Monaten, zersetzt, durch heifses Wasser aber rasch; dem Silberperoxynitrat scheint die Constitutionsformel $3\,Ag_2O_2 + AgNO_5$ zuzukommen. Silberdioxyd läfst sich über den Umweg des Silberperoxynitrats leicht darstellen. Es löst sich in concentrirten Säuren mit brauner Farbe auf, beim Verdünnen der Lösungen zersetzt es sich. Es sieht wie Graphit aus und ist ein relativ guter Elektricitätsleiter. Das daraus gewonnene Silberoxyd sieht etwas anders aus als das gewöhnliche. Läfst man Silberdioxyd zu lange Zeit mit Wasser in Berührung, so bildet sich theilweise Silberoxyd und Wasserstoffsuperoxyd. Verfasser vergleicht dann sein Silberdioxyd mit den in der Literatur beschriebenen, die auf anderem Wege erhalten wurden. Der Begriff Silberdioxyd umfafst sehr verschiedenerlei. Bei der directen Bestimmung des Sauerstoffs, welcher sich bei der Zersetzung des Silberperoxynitrats mit Wasser entwickelt, erhielt Verfasser stets nur 1,8 anstatt 2 Atom Sauerstoff. Dieser Fehler von 0,2 ist aber theoretisch durch Nebenreactionen vorherzusehen. Dieselbe Menge Sauerstoff entwickelt sich auch bei der freiwilligen Zersetzung des Silberperoxynitrats. Der Sauerstoff entstammt der Componente $AgNO_5$, welche in $AgNO_3$ und $2\,O$ zerfällt. Schliefslich giebt Verfasser verschiedene Möglichkeiten, wie die beiden Componenten $3\,Ag_2O_2$ und $AgNO_5$ in dem Molekül Ag_7NO_{11} zusammenhängen können. *Fl.*

---

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **17**, 129—176. — [2]) JB. f. 1897, S. 985.

Friedrich Bullnheimer. Ueber Silberplumbit[1]). — Verbindungen von Ag_2O und PbO sind schon mehrfach dargestellt worden. Verfasser gelang es, eine Verbindung von der constanten Zusammensetzung PbO_2Ag_2 in krystallisirter Form herzustellen. Eine alkalische, mit Ammoniak versetzte Silberlösung wird mit starker, überschüssiger Bleioxydlösung versetzt, so dafs die Lösung in der Kälte klar bleibt und hierauf langsam erwärmt. Die erhaltene Verbindung tritt in verschiedenen, monoklinen Prismen von bräunlichgelber Farbe auf, die gegen Licht beständig und in Ammoniak unlöslich sind. Der Substanz kommt die Formel AgO .Pb.OAg zu. Beim Erhitzen auf 140 bis 150° wird die Substanz grauschwarz, ohne dabei den Glanz einzubüfsen oder die Gestalt zu verändern, und verliert dabei nur 0,026 Proc. an Gewicht. Selbst beim Erhitzen bis 260° war die Gewichtsabnahme nur eine sehr geringe. Erst beim Glühen findet vollständige Zersetzung statt nach der Gleichung: $PbO_2Ag_2 = PbO + 2Ag + O$. Sehr beständig ist das Silberplumbit gegen verdünnte Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure; erst nach langem Erhitzen tritt Zersetzung ein. Das specifische Gewicht beträgt 8,60. Beim Zerreiben entsteht ein olivengrünes Pulver mit schwarzem Strich. *Dz.*

Gold.

S. B. Christy. Die Lösung und Fällung des Goldcyanids[2]). — Eine Lösung von reinem Cyankalium in reinem Wasser unter Ausschlufs aller anderen Substanzen ist gänzlich ohne Einwirkung auf metallisches Gold. Nimmt die Lösung unter günstigen Umständen Sauerstoff aus der Luft auf, so bildet sich Aetzkali und Kaliumgoldcyanid. Gewisse oxydirende Agentien, welche in einer Cyanidlösung nascirenden Cyan freimachen, können auch die Lösung von Gold verursachen. Am wirksamsten erwiesen sich hier Natriumperoxyd, Manganperoxyd und Kaliumferricyanid. Goldsulfid löst sich auch ohne Sauerstoffzutritt in Cyankalium leicht auf, während Goldtellurid und Goldantimonid sich schwierig lösen. Die Lösung des Goldcyankaliums ist gegen reducirende Agentien sehr beständig. Schwefelsäure in verdünnter Lösung wirkt nicht ein, in concentrirter Lösung wird Goldcyanid ausgefällt. Bei Anwendung von starker Säure wird auch Goldcyanid zersetzt, und es verbleibt metallisches Gold. Das hierbei entwickelte Cyan-

[1]) Ber. 31, 1287—1289. — [2]) Berg- u. Hüttenm. Zeitg. 57, 228—230, 238—240.

wasserstoffgas kann durch Einleiten in Aetzkalilösung zum gröfsten Theile wiedergewonnen werden. Blei- oder Quecksilbernitrat fällen das Gold nur theilweise, während Silbernitrat vollständige Fällung bewirkt. Die Fällung mit Holzkohle ist nicht empfehlenswerth. Mercurichlorid fällt in der Hitze das Goldcyanid aus der Lösung des Kaliumgoldcyanids. Besser gelingt die Fällung durch Kupfer und seine Verbindungen. Am besten verfährt man in der Weise, dafs man Schwefelsäure bis zur sauren Reaction zusetzt, durch einen Luftstrom den überschüssigen Cyanwasserstoff entfernt und zur Lösung Cuprochlorid zusetzt. Es fällt dabei das Gold als Cuproaurocyanid, $CuAu(CN)_2$, eine gelblichweifse Verbindung, die in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich ist, in Cyankalium sich leicht löst. — Die Anwendung der Elektrolyse empfiehlt sich nicht wegen des hohen specifischen Widerstandes der verdünnten Lösung, sowie wegen des Umstandes, dafs das Gold sowohl auf der Kathode, als auch auf der Anode niedergeschlagen wird. Es wird auch noch die Fällung von Gold aus Cyanidlösung mittelst metallischen Zinks besprochen. Aus einer Lösung von Kaliumgoldcyanid, die kein freies Cyankalium enthält, wird durch ein blankes Zinkblech kein Gold ausgefällt. Die Fällung geht aber bei Anwendung von Drehspänen aus Zink vor sich. Das Verhalten des blanken Zinks wird damit erklärt, dafs dasselbe sich mit einem Häutchen von Wasserstoff und Gold überzieht und daher auf die Lösung nicht weiter einwirkt. Bei den Drehspänen kann der Wasserstoff an den scharfen Kanten entweichen. Das Auftreten von Wasserstoff wird dadurch hervorgerufen, dafs das Kaliumgoldcyanid zunächst in Kaliumzinkcyanid übergeführt wird, dieses theilweise in Zinkcyanid und Cyankalium zerfällt und letzteres mit Zink und Wasser Zinkcyanid, Wasserstoff und Aetzkali giebt. Freies Cyankalium vermag die Einwirkung von Zink auf Kaliumgoldcyanid zu befördern. Der erforderliche grofse Ueberschufs an Zink, der für die Ausfällung des Goldes verbraucht wird, wird darauf zurückgeführt, dafs durch Einwirkung von freiem Cyankalium auf Zink Kaliumzinkcyanid entsteht, andererseits auf die Bildung von Kaliumzinkat durch Einwirkung von Aetzkali auf Zink und die oxydirende Einwirkung des Luftsauerstoffs. *Dz.*

Heinr. Pauli. Die Siemens u. Halske-Procefs im Transvaal[1]). — Zur Auslaugung der goldhaltigen Erze benutzt das Mc Arthurverfahren starke Cyanidlaugen und Zink als Fällungsmittel, der

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 5, 101—103.

Siemens u. Halske-Procefs verdünnte Cyanidlaugen und Elektrolyse. Während für Sande und Concentrate beide Processe je nach Umständen rivalisiren können, ist zur Ausnutzung des Abfalles der Pocharbeit, der sogenannten „Slimes", der letztere allein technisch möglich. Nachdem das Patent nach langem Kampfe in Südafrika wieder eingeführt werden durfte, gewinnt es in Folge dessen immer mehr Boden. *Fl.*

Heinr. Pauli. Die Anwendbarkeit des Cyanidprocesses für Silber- und Gold-Silbererze [1]). — Verfasser bespricht Versuche, welche L. Janin [2]) ausgeführt hat, über die Brauchbarkeit des Cyanidverfahrens. Er kommt zu dem Schlufs, dafs bei dem derzeitig geringen Marktpreise des Silbers und der Billigkeit der anderen Verfahren für die Gewinnung des Silbers gegenüber dem Cyanidprocefs letzterer nicht empfehlenswerth sei. *Dz.*

Witter und Zuschlag. Bemerkungen zur Trennung des Silbers vom Gold nach dem Verfahren von Netto [3]). — Hering hat das Verfahren von Netto [4]) zur Trennung von Silber und Gold näher beschrieben, die dabei stattfindenden Reactionen angegeben. Verfasser können sich dem günstigen Urtheil Hering's über das Verfahren nicht anschliefsen. Nur bei Abwesenheit von Silber bleibt ein Theil des Goldes nach dem angegebenen Verfahren (Ansäuern der cyankaliumhaltigen Lösung) in Lösung, während bei Gegenwart von Silber das Gold ausgefällt wird. *Dz.*

Netto. Erwiderung auf die „Bemerkungen zur Trennung des Silbers vom Gold nach dem Verfahren von Netto" [5]). — Den Angaben von Witter und Zuschlag (siehe vorstehendes Referat) wird entgegengehalten, dafs bei den in Betracht kommenden Extractionslaugen, welche kaum mehr als 10 g Gold im Cubikmeter enthalten, das Silber durch Salzsäure nur mit geringen Spuren Gold ausgefällt wird. Nur bei gröfserer Concentration des Goldes in den Cyanidlaugen oder bei höherer, in der Praxis nicht erwünschter Temperatur wird etwas Goldcyanür mitgefällt. *Dz.*

Witter. Nochmals die Trennung des Silbers vom Gold nach dem Verfahren von Netto [6]). — In Erwiderung der Angaben von Netto (siehe vorstehendes Referat) hält Witter seine mit Zuschlag gemachten Angaben aufrecht. Auch bei geringem Goldgehalt werden aus den Laugen durch Salzsäure Gold und Silber

---

[1]) Berg- u. Hüttenm. Zeitg. 57, 33—36. — [2]) The Mineral Industry 1892, I, S. 239. — [3]) Berg- u. Hüttenm. Zeitg. 56, 405—406. — [4]) JB. f. 1897, S. 1001. — [5]) Berg- u. Hüttenm. Zeitg. 56, 439. — [6]) Daselbst 57, 25.

zusammen gefällt. „Das Netto'sche Verfahren ist nur dann anwendbar, wenn es sich um goldarme, jedoch cyankaliumreiche und kupferfreie Laugen handelt." Edelmetallhaltige Erze sind aber selten kupferfrei. Wegen der grofsen Cyanverluste erscheint die Rentabilität des Verfahrens fraglich. *Dz.*

M. Netto. Erwiderung auf die Abhandlung: „Nochmals die Trennung des Silbers vom Golde nach dem Verfahren von Netto"[1]). — Nach dem Verfasser ist sein Verfahren auch auf goldreiche Laugen anwendbar und wird durch zufällige Anwesenheit von Kupfer sogar willkommener Weise abgekürzt. Der Verbrauch an Cyankalium ist kein so grofser, um das Verfahren deshalb unrentabel zu machen. *Dz.*

John E. Rothwell. Der neue Goldchlorinationsprocefs[2]). — Verfasser hat mit Hülfe des im Principe schon früher bekannten Goldchlorinationsprocesses Golderze zu Deadwood in Süd-Dakota in folgender Weise verarbeitet: Die Erze werden zunächst in einem Steinbrecher, dann auf einem Röschwalzwerke und Feinwalzwerke zerkleinert; nach dem Abrösten in einem mechanischen Ofen gelangt das Erzpulver nach automatischer Kühlung in Trichter über Chlorinationstrommeln. Letztere bestehen aus mit Blei ausgefüttertem Stahlblech von 3 bis 25 Tonnen Inhalt und besitzen innen ein Diaphragmafilter zur Trennung der Goldlösung von dem Rückstande. Das Röstgut in den Trommeln wird mit Wasser, Chlorkalk und Schwefelsäure versetzt; man läfst die Trommeln eine bis vier Stunden rotiren, treibt dann die Goldlösung durch das Filter und sammelt sie in einem mit Blei ausgeschlagenen Gefäfse. Nach der Reduction des freien Chlors mittelst schwefliger Säure wird das Gold durch Schwefelwasserstoff gefällt, das Schwefelgold in einer Filterpresse zusammengedrückt und getrocknet, hierauf geröstet und in einem Tiegel nach Zusatz von Flufsmitteln auf Gold verschmolzen. Die für diesen Procefs sich eignenden Erze sind aufgezählt. *Dz.*

F. W. Dupré. Verfahren zum Auslaugen von Gold und Silber aus Golderzen und Goldrückständen. [D. R.-P. Nr. 95444[3]).] — Als Auslaugemittel wird eine ein Thiosulfat und ein Eisenoxydsalz enthaltende Lösung mit oder ohne Zusatz von einem Acetat oder einem Oxydationsmittel (z. B. Natriumbichromat) benutzt. *Op.*

---

[1]) Berg- u. Hüttenm. Zeitg. 57, 77—78. — [2]) Mining and Scientif. Press, San Francisco, v. 18. Dec. 1897; Ref. Berg- u. Hüttenm. Zeitg. **57**, 116—117. — [3]) Patentbl. **19**, 149.

Compagnie de métallurgie générale. Verfahren der Behandlung von Lösungen, welche Sulfosalze enthalten. [D. R.-P. Nr. 99315[1]).] — Bei der Behandlung zusammengesetzter edelmetallhaltiger Erze mit Schwefel und Kohle in einem Ofen wird beim nachherigen Auslaugen der Masse mit Wasser eine die Hauptmenge des Goldes, Silbers, Platins, Palladiums, Bleis, Tellurs, Antimons, Arsens und Zinns als Sulfosalze gelöst haltende Lauge gewonnen. Diese wird nach dem vorliegenden Verfahren mit Aetzkalk oder einem zersetzbaren Kalksalz, z. B. Calciumsaccharat, versetzt, wodurch die vorgenannten Elemente, mit Ausnahme des Arsens, Antimons und Zinns, ausgefällt und nach bekannten Methoden leicht für sich gewonnen werden können. *Op.*

W. Witter. Der Peletan-Clericiprocefs[2]). — Zur Verarbeitung von Golderzen ist von Peletan-Clerici ein Apparat bezw. Verfahren erfunden worden, das sich nach den Untersuchungen im Staatshüttenlaboratorium in Hamburg als brauchbar, wenn auch in technisch-ökonomischer Beziehung den vorhandenen vielleicht nicht überlegen, erwiesen hat. *Fl.*

Emil Wohlwill. Ueber Goldscheidung auf elektrolytischem Wege[3]). — Nach dem Schwefelsäureverfahren gelingt es nicht, Gold völlig rein zu erhalten, wobei der Platingehalt wohl am meisten hinderlich ist. Nach Pettenkofer's erster Arbeit, die hierin bahnbrechend war, erreicht man durch Schmelzen mit Salpeter, Lösung in Königswasser, Fällung mit Eisenchlorür seinen Zweck. Ebenso führt die elektrolytische Gewinnung aus einer Goldchloridlösung mit Goldanode und -kathode zu praktisch vorzüglichem Resultat. Die Goldanode löst sich indessen nur dann durch das gasförmige Chlor auf, wenn durch genügend Salzsäurezusatz zur Bildung der Ionen $AuCl_4$ Gelegenheit gegeben ist. Da sich diese Ionen bei erhöhter Temperatur leichter bilden, so ergiebt sich die praktische Regel, Salzsäurezusatz, wie es der Stromdichte entspricht, und Einhaltung von Temperaturen von 60 bis 70°. Dabei kann man bis 3000 Amp. pro Quadratmeter gehen, ohne dafs der Lösungsvorgang unterbrochen wird, begnügt sich indessen in der Praxis mit 1000 Amp., die es erlauben, eine Goldplatte von 4 mm Dicke und 4 kg Gewicht durch einen Strom von 308 Amp. in 15 Stunden zu lösen. Dabei haftet das abgeschiedene Gold sehr gut an der Kathode, läfst sich aber mechanisch leicht ab-

[1]) Patentbl. 19, 819. — [2]) Zeitschr. Elektrochem. 5, 23—24. — [3]) Daselbst 4, 379—385, 402—409, 421—423.

nehmen und bildet keine Strahlen in die Flüssigkeit hinein, so dafs man mit geringem Flüssigkeitsvolumen auskommt, ohne Kurzschlufs fürchten zu müssen. Wie verläuft nun die Scheidung der Metalle? Aufgelöst werden alle Bestandtheile, selbst Platin, aber da eine Spannung von 1 Volt genügt, so wird nur Gold niedergeschlagen, während die Lösung immer reicher an Platinmetallen wird, so dafs deren Fällung lohnend wird. Silber scheidet sich bald an der Anode als Chlorsilber ab. Selbst aus Legirungen wie Münzgold läfst sich auf diese Weise direct reines Gold gewinnen. Nur darf der Goldgehalt der Lösung nicht unter eine gewisse Grenze fallen. Für jedes Aequivalent Fremdmetalle, das sich an der Anode löst, wird aber an der Kathode Gold niedergeschlagen, so dafs schliefslich Zusatz von Goldlösung nothwendig wird. Wollte man jedoch den Goldniederschlag nach seinem chemischen Aequivalent Au/3 gemäfs dem Faraday'schen Gesetze berechnen, so kommt man zu viel niedrigeren Zahlen als die Praxis. Dies liegt an Vorgängen an der Anode. Es bildet sich nämlich dort theils durch Abbröckelung der Anode, theils durch secundäre Umsetzungen ein Abfall, der sogenannte Anodenschlamm. Dieser zeigt aber eine goldreichere Zusammensetzung als die Anode. Es liegt daher der Gedanke nahe, dafs an der Anode neben Goldtrichlorid auch Goldmonochlorid entsteht, das sich wieder zu Trichlorid und Gold umsetzt. Thatsächlich kann man auch in der ganzen Flüssigkeit, und zwar in abnehmenden Quantitäten von der Anode zur Kathode, Goldchlorür in Lösung dadurch nachweisen, dafs herausgenommene klare Proben der Flüssigkeit auch aufserhalb der Zelle durch die vorerwähnte Umsetzung Gold abscheiden. Da also auch einwerthige Goldionen zur Kathode gelangen und dort abgeschieden werden, so mufs die niedergeschlagene Menge Gold das aus dem Faraday'schen Gesetze mit Hülfe des Aequivalents Au/3 berechnete Quantum überragen, ohne dafs sich ein anderes, für alle Fälle gleiches Aequivalent aus den Versuchen berechnen lassen kann. Wachsen der Stromdichte vermindert die Zahl der einwerthigen Ionen, Verminderung der Stromdichte führt schliefslich zu beinahe vollständigem Verschwinden der dreiwerthigen. Da in demselben Mafse der Anodenschlamm, also das nicht in Lösung gehende Gold, abnimmt, wie die Stromdichte wächst, so ist auch dieser Umstand eine Veranlassung, grofse Stromdichten zu wählen. Sind in der Lösung meist dreiwerthige Ionen, so ist die niedergeschlagene Goldmenge kleiner als der Anodenverlust in Folge des erwähnten Schlammes. Wird nun etwa nicht für genügende Durchmischung gesorgt, so kann es

vorkommen, dafs die Lösung an der Kathode nur dreiwerthige Ionen enthält, während der Stromdichte nach auch einwerthige zu erwarten wären. Dann erscheint der Kathodenniederschlag bedeutend zu klein, unter anderen Umständen wieder kann er sogar den Anodenverlust übersteigen. Schliefslich wird die exacte Bestimmung dieser Verhältnisse noch erschwert durch den chemischen Lösungsvorgang an beiden Elektroden. Bei 68 bis 71° erlitt eines der gebrauchten Goldbleche in einer Goldchloridlösung ohne Strom einen Gewichtsverlust von 0,0155 g pro Stunde. *Fl.*

Richard Zsigmondy. Ueber wässerige Lösungen metallischen Goldes[1]). — 25 ccm einer Lösung von 0,6 g Goldchloridchlorwasserstoff im Liter werden mit 100 bis 150 ccm Wasser verdünnt, hierauf mit 2 bis 4 ccm einer 0,2-normalen Lösung von Kaliumcarbonat oder Bicarbonat versetzt und zum Sieden erhitzt. Unmittelbar nach dem Aufkochen entfernt man die Flüssigkeit von der Flamme und fügt partienweise, aber ziemlich schnell, 4 ccm einer Lösung von 1 Thl. frisch destillirtem Formaldehyd in 100 Thln. Wasser zur kochend heifsen Goldlösung unter lebhaftem Umrühren der Flüssigkeit, welche schliefslich in der ganzen Masse mehr oder weniger tiefroth gefärbt erscheint und nun gekocht oder Monate lang aufbewahrt werden kann. Dies des Verfassers Verfahren nach etlichen vergeblichen Versuchen, zu denen verschiedene Umstände, nicht zum mindesten ganz geringe Verunreinigungen des destillirten Wassers beigetragen haben. Concentration der ursprünglichen Lösung auf den 10. bis 20. Theil des Volumens gelingt nur bei gleichzeitiger Dialyse, weil die gleichzeitige Concentration der Lösung der bei der Reaction entstehenden Salze sonst das Gold aussalzt. Es gelingt, Lösungen mit bis 0,12 Proc. colloidalem Gold zu erhalten, die sich unverändert filtriren lassen. Die Lösung ist geschmacklos. Durch Neutralsalze, Säuren und Alkalien wird Gold gefällt. Nur Ferrocyankalium, Essigsäure und Ammoniak verhalten sich anders. Durch ersteres geht die Farbe der Lösung in Grün, durch das zweite in Violettroth bis Schwarz über, ohne dafs, wie auch bei dem letzten, die Löslichkeit des Goldes sich im Geringsten verändert. Auch Alkohol bewirkt schliefslich Ausscheidung des Goldes. Bei der Elektrolyse wandert das Gold, wie die meisten anderen colloidal gelösten Körper, mit der negativen Elektricität, vermag aber bei entsprechender Anordnung eine die Elektroden trennende Membran nicht zu durchdringen und lagert sich auf

[1]) Ann. Chem. 31, 29—54; Zeitschr. Elektrochem. 4, 546.

derselben ab. Das so gefällte Gold ist nicht wieder löslich. Mit Quecksilber bildet sich kein Amalgam. Beim Einengen der möglichst entsalzten Goldlösung bildet sich schliefslich eine Schicht hochrother Flüssigkeit, welche sehr langsam einen gallertartigen Niederschlag absetzt, unter einer helleren Schicht. Indessen wird die Lösung bei Wasserzusatz wieder homogen; es ist also diese Goldausscheidung wasserlöslich. Auf der nicht dialysirten Goldlösung bilden sich mit der Zeit Culturen eines Schimmels, welcher Gold in sein Mycel aufnimmt. Für das Vorhandensein des gelösten Goldes im metallischen Zustande sprechen einzelne bereits erwähnte Umstände, vor Allem aber die Analyse des aus einer sehr concentrirten Lösung durch Kochsalz in der Wärme unter möglichster Beschleunigung erhaltenen Niederschlages. Der dabei gefundene minimale Sauerstoff stammt nur aus eingeschlossener Luft. Zum Schlufs beschreibt Verfasser die Absorptionsspectren der blauen und rothen Goldlösung im Vergleich mit denen des Rubinglases und ganz dünnen Schichten roth durchsichtiger Goldplättchen und verweist dabei in einem besonderen Anhange auf eine wenig bekannte Arbeit von Faraday (Experimental relations of gold to light Phil. Trans. 1857, S. 145), der die einschlägigen Verhältnisse bereits damals experimentell richtig beobachtet, wenn auch nicht theoretisch richtig gedeutet hat. *Fl.*

Richard Zsigmondy. Die chemische Natur des Cassiusschen Goldpurpurs[1]. — Die rothen Niederschläge, welche man bei der Reduction verdünnter Goldchloridlösungen mit Zinnchlorür bei Gegenwart oder Abwesenheit von Zinnchlorid erhält, der sogenannte Cassius'sche Goldpurpur wird von einigen Forschern für eine chemische Verbindung von purpurnem Goldoxyd mit Zinnoxyden, von anderen für ein Gemenge von Zinnsäure mit metallischem Gold gehalten. Die letztere Ansicht ist nach den Beweisen des Verfassers die richtige. In Gemeinschaft mit J. Robitschek fand nämlich Verfasser, dafs die Löslichkeit des Purpurs in Ammoniak auf einer Verflüssigung des colloidalen Goldpurpurs beruht, dafs ferner Zinnchlorür bei seiner Oxydation, Zinnchlorid bei sehr starker Verdünnung das Hydrogel der Zinnsäure abscheiden, das sich genau wie der Purpur verhält. Mithin liegt keine Salzbildung, sondern eine Eigenschaft vieler colloidal löslicher Körper vor, durch Befeuchtung mit Alkalien, Salzsäure oder Ammoniak wasserlöslich zu werden. Ein ganz kleiner Antheil fixer Alkalien oder Ammoniak wird allerdings immer in dem

[1] Ann. Chem. 31, 361—387.

löslichen Purpur bezw. der Zinnsäure gefunden, indessen wohl nur mechanisch festgehalten, jedenfalls in zu einer Salzbildung unzureichenden Mengen. Auch das Verhalten des Purpurs, sowie der Zinnsäure bei der Elektrolyse spricht für die colloidale Lösung. Wie alle solchen Körper wandern sie mit der negativen Elektricität, scheiden sich aber auf einer zwischengeschalteten Membran ab. Die colloidale Zinnsäure ist als ein colloidales Gemenge von Ortho- und Metazinnsäure zu betrachten. Der zweite und dritte Theil ist vom Verfasser allein bearbeitet. Dafs die besonders merkwürdigen Eigenschaften des Goldpurpurs also auf den Eigenschaften der ihm zu Grunde liegenden colloidalen Zinnsäure beruhen, kann als erwiesen angesehen werden; dafs aber das Gold in metallischem Zustande mit der Zinnsäure verbunden ist, ergiebt sich aus der einfachen Beobachtung, dafs durch Herstellung colloidaler Goldlösung auf die im vorstehenden Referat beschriebene Art aber bei Gegenwart von colloidaler Zinnsäure oder auch beim Vermischen beider zunächst getrennt bereiteter Lösungen ein willkürlich je nach der Concentration der Goldlösung verschieden gefärbter und verschieden zusammengesetzter Purpur zu gewinnen ist, der sich aber stets mit derjenigen Farbe im Wasser löst, welche seinem Goldgehalte entspricht. Man kann also auf diese einfache Weise (Vermischung der beiden colloidalen Lösungen und Ausfällung mit Schwefelsäure oder Salpetersäure) Purpur jeder gewollten Zusammensetzung erzeugen. Bemerkenswerth bleibt, dafs das colloidale Gold, das für sich allein einmal aus seiner Lösung mittelst Reagentien gefällt unlöslich wird, mit Zinnsäure zusammen ein Gemenge giebt, in der es diese seine charakteristische Eigenschaft verliert und wie die Zinnsäure löslich bleibt. Aber das betrachtet eben Verfasser als das wichtigste Ergebnifs seiner Arbeit, die Erkenntnifs, dafs ein Gemenge von colloidalen Körpern sich unter Umständen wie eine chemische Verbindung verhalten kann und dafs die Eigenschaften des einen Körpers in solchen Gemengen durch die des anderen verdeckt werden können. In ähnlicher Weise mögen noch manche andere Körper, die für nicht krystallisirbare chemische Verbindungen bisher aufgefafst wurden, zu betrachten sein. Dafs aus dem Purpur durch Quecksilber kein Goldamalgam zu gewinnen ist, beweist nichts gegen die Auffassung als Gemenge, da ja selbst reines Metall aus feinen Suspensionen nur sehr schwierig amalgamirt werden kann. Bei der gewöhnlichen, eingangs erwähnten Herstellung des Goldpurpurs wird erst Goldchlorid zu Gold unter Bildung von Zinnchlorid reducirt. Letzteres setzt sich bei der starken Verdünnung mit

Wasser in das Hydrogel der Zinnsäure um, und die beiden colloidalen Körper scheiden sich — das Gold auf dem Zinnsäureskelett ganz fein vertheilt — langsam aus. Die über das Thema vorliegende Literatur wird vom Verfasser eingehend discutirt. *Fl.*

Daniel Berthelot. Ueber den Schmelzpunkt von Silber und Gold[1]. — Mit Hülfe eines früher beschriebenen Apparates und Methode (Literaturangabe fehlt) bestimmt Verfasser den Schmelzpunkt der beiden Metalle und findet den von Silber zu 962°, den von Gold zu 1064°. Beim Silber ist bei früheren Bestimmungen anderer Experimentatoren, die Verfasser chronologisch ausführlich anführt, ein von 954 bis 971° schwankender Schmelzpunkt gefunden worden, bei Gold waren gröfsere Differenzen vorhanden. *Fl.*

A. Bock. Modificirtes Goldprobirverfahren unter partieller Anwendung des elektrischen Stromes[2]. — Das alte Probirverfahren reicht für moderne Ansprüche nicht mehr aus. Verfasser schlägt folgendes Verfahren vor: Zwei Proben à 500 mg Feingold werden mit je 1300 mg Silber in Graphittiegeln zusammengeschmolzen und nach dem üblichen Strecken und Rollen wieder geschmolzen, um eine homogene Legirung zu erhalten. Dann werden die Gold-Silberkörner in einer Mischung von 1 Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. zu 6 Wasser dem elektrischen Strome unterworfen. Nach etwa zehn Minuten wird das die Röhrchen enthaltende Platingefäfs (Anode) zusammen mit Wasser etwas abgespült, in ein anderes, kochendes Wasser enthaltendes Gefäfs eingetaucht, nach einigen Minuten wieder abgespült, die Röllchen getrocknet und geglüht. Resultat 100 Proc. des angewandten Goldes. Bei der gesetzlichen 900er Legirung darf wegen vorhandenen Kupfers der Silberzusatz für je 500 mg 900 mg nicht übersteigen. Vermuthet man Blei, so ist ein zweites salpetersaures Bad mit umgekehrter Polung, aber natürlich nicht in derselben Platinschale nothwendig. Die Methode beruht darauf, dafs unter den innegehaltenen Verhältnissen sich alle fremden Metalle (aufser Blei) an der Anode lösen und entweder an der Kathode niedergeschlagen werden oder im Elektrolyten verbleiben. *Fl.*

J. Loevy. Zur Ehrenrettung der Gold-Feuerprobe[3]. — Entgegen den verschiedentlich angeführten entgegengesetzten Resultaten hält Verfasser an der Zuverlässigkeit der Feuerprobe fest und weist durch eigene Versuche mit Material bekannten Gold-

[1] Compt. rend. **126**, 473—476. — [2] Chemikerzeit. **22**, 358—359. — [3] Daselbst, S. 609.

gehaltes nach, dafs selbst unter den ungünstigsten Umständen 95,8 bis 98,3 Proc. des Goldes gefunden wird, während unter den normalen praktischen Verhältnissen meistens 99 bis 100 Proc. gefunden werden. *Fl.*

Franklin R. Carpenter. Die Trennung von Gold und Kupfer auf trockenem Wege [1]). — Verfasser hat die verschiedenen Methoden zur Trennung des Goldes und Kupfers in Kupfersteinen bezw. Kupferbottoms (ohne Anwendung von Elektrolyse) geprüft. Bei Mangel an Schwefel kann die Abscheidung des Goldes und Silbers vom Kupfer durch oxydirend-verschlackendes Schmelzen erfolgen. Das gebildete Kupfersilicat und Kupferoxydul enthielt nur geringe Mengen Edelmetall. Die Hauptmenge des Goldes und in geringerer Menge das Silber verblieb bei den letzten Antheilen des metallischen Kupfers. Gegen Ende des Processes zugefügtes Blei nahm das gebildete Silber auf. *Dz.*

E. Sonstadt. Ueber die Zersetzung von Goldchlorid in verdünnten Lösungen [2]). — Gegenüber den Literaturangaben kann Verfasser die Zersetzung von Goldchloridlösung durch Belichtung nicht constatiren, woran vielleicht auch ein Gehalt an freier Salzsäure schuld sei. Dagegen schied dieselbe Lösung beim Erhitzen Gold ab, auch dann, wenn zum Ausschlufs jeglicher Spur organischer Substanz mit Zusatz von Kaliumbichromat zweimal destillirtes Wasser benutzt wurde. Dabei wurde die Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd beobachtet, eine Reaction, die ähnlich wie bei den Platinmetallen dahin zu deuten sei, dafs sich 1. die Gleichung $AuCl_3 + 2H_2O = AuCl + 2HCl + H_2O_2$ und 2. die Zersetzung von Goldmonochlorid in Gold und Goldtrichlorid vollzöge, so dafs nur Ausscheidung von Gold zur Beobachtung käme. (Vgl. S. 812.) *Fl.*

Platinmetalle.

F. Mylius und R. Dietz. Reine Platinmetalle im Handel [3]). — Die Technik bringt jetzt auch die weniger gebrauchten Platinmetalle in nahezu wissenschaftlicher Reinheit in den Handel, wie folgende Zusammenstellung der Resultate der Reichsanstalt beweist: Platin, spec. Gew. 21,4. Verunreinigungen konnten nicht nachgewiesen werden. Palladium, spec. Gew. 11,9. Es enthielt 99,9 Proc. Palladium, 0,05 Proc. Platin, kein Rhodium oder Iridium. Iridium, spec. Gew. 22,4, enthielt 99,7 Proc. Iridium, 0,15 Proc. Platin, eine

[1]) The Engin. and Min. J. 1898, S. 193; Ref. Berg- u. Hüttenm. Zeitg. 57, 272—273. — [2]) Chem. News 77, 74. — [3]) Ber. 31, 3187—3193.

Spur Ruthenium, kein Rhodium. Ruthenium und Osmium erwiesen sich als vollkommen rein, da die käufliche Ueberosmiumsäure schon kaum Verunreinigung enthält, ebenso das Rutheniumdioxyd leicht zu reinigen ist. Auch Osmium läfst sich mit Hülfe des elektrischen Ofens verflüssigen. Am schwersten zu reinigen ist Rhodium, spec. Gew. 12,6. Die erste Probe enthielt 1,6 Proc. Verunreinigung, wovon 1,5 Proc. Iridium war. Durch häufiges Umkrystallisiren des Rhodiumpentamintrichlorids, $Rh(NH_3)_5Cl_3$, aus verdünntem Ammoniak läfst sich indessen das Salz von dem etwas leichter löslichen Iridiumpentamintrichlorid doch so weit befreien, dafs schliefslich kaum noch Spuren Iridium nachzuweisen waren. Die Analysen, die wie die Untersuchungen der Reichsanstalt, genau quantitativ vorgenommen werden müssen, können nur nach der Vorschrift von Deville, Debray und Stas ausgeführt werden; für qualitative Analysen, speciell für Praktikanten aber geben Verfasser am Schlufs ihrer Arbeit einen kurz gefafsten, präcisen Leitfaden, der nicht im Auszug mitgetheilt werden kann. Interessenten werden daher auf das Original verwiesen. *Fl.*

Arthur Rosenheim und Theodor A. Maafs. Einige Pyridinbasen des vierwerthigen Palladiums [1]. — Vom vierwerthigen Palladium sind bisher nur die Verbindungen vom Typus R_2PdCl_6 erhalten worden. Auch bei Einwirkung von Chlorwasser auf Palladosaminsalze, $Pd(NH_3)_2X_2$, entstehen nur Verbindungen des obigen Typus. Die Verbindung von Deville und Debray $\frac{Cl}{(NH_3Cl)_2}>Pd-Pd<\frac{Cl}{(NH_3Cl)_2}$ scheint auch nur ein Gemisch von $(NH_4)_2PdCl_6$ und dem Ausgangsmaterial gewesen zu sein. Da also das Ammoniak durch Chlorwasser mit oxydirt wird, versuchte es Verfasser mit *Palladodipyridinchlorid*, $Pd(C_5H_5N)_2Cl_2$, eine Verbindung, die ebenso wie die Amine durch Umsetzung aus der Ammoniakverbindung zu erhalten ist. Es ist ein in Wasser schwer lösliches, hellgelbes Pulver. Wird dieses in Chloroform suspendirt — Wasser stört die Reaction durch Hydrolyse — und mit gasförmigem Chlor in der Kälte behandelt, so entsteht ein orangerother, mikrokrystallinischer Körper, *Palladidipyridinchlorid*, $Pd(C_5H_5N)_2Cl_4$, welches an der Luft Chlor abgiebt. In Folge dessen sind die analytischen Belege unscharf, dagegen zeigen die Reactionen deutlich obige Zusammensetzung zum Unterschied von der annähernd gleich zusammengesetzten Verbindung Pyridinpalladiumchlorür, $(C_5H_5NHCl)_2PdCl_2$. Die Verbindung

[1] Zeitschr. anorg. Chem. 18, 331—338.

macht nämlich aus Jodkalium Jod frei und giebt beim Kochen mit Kalilauge, nach Neutralisation mit Salzsäure, unter Entweichen von Pyridin und Abscheidung von Palladiumoxydhydrat Kaliumpalladiumchlorid, K_2PdCl_6, also ein Salz des vierwerthigen Palladiums. Einwirkung von Brom führt zu der Verbindung *Palladidipyridinbibromchlorid*, $Pd(C_5H_5NBr_2)_2Br_2Cl_2$, indem auch das Pyridin zwei Atome Brom addirt, während das entsprechende *Palladidipyridindijodchlorid* wieder die Zusammensetzung $Pd(C_5H_5N)_2J_2Cl_2$ hat. Diese letzte Verbindung ist aufserordentlich luftbeständig und krystallisirt in braunen, gut ausgebildeten Nadeln aus der Chloroformlösung aus. Diesen Körpern würden nun nach der Blomstrand-Jörgensen'schen Auffassung die Formeln $X_2{=}Pd{=}(C_6H_5NCl)_2$, nach der Theorie von Werner-Miolati $\begin{matrix} X_2 \\ PdCl_2 \\ (C_5H_5N)_2 \end{matrix}$ zukommen. Zur Entscheidung mufste untersucht werden, ob die Verbindungen ebenso wie die entsprechenden Platinsalze kein elektrolytisch dissociirendes Ion enthalten. *Fl.*

A. Joly und E. Leidié. Einwirkung der Hitze auf die Alkalidoppelnitrite der Metalle der Platingruppe: Rhodiumverbindungen [1]). — Die Doppelnitrite der Formeln $Rh_2(NO_2)_6\,6\,KNO_2$, $Rh_2(NO_2)_6\,6\,NaNO_2$ und $Rh_2(NO_2)_6Ba_3(NO_2)_6$ zersetzen sich beim Erhitzen auf 360°, besser noch 440°, unter Entwickelung von Stickstoff und Stickoxyd im ungefähren Verhältnifs von 14 zu 86 Proc. Wenn man nach Schlufs der Gasentwickelung das entstandene Kaliumnitrit und Kaliumnitrat mit Wasser auflöst, bleibt ein schwarzes, krystallinisches Pulver übrig, das sein Krystallwasser nur bei sehr starkem Erhitzen bei gleichzeitiger Anwesenheit von wasserentziehenden Mitteln verliert. Das Rhodium wurde als Metall, das begleitende Alkalimetall als Chlorid, Baryum als Sulfat bestimmt und der Sauerstoff als Differenz. Krystallwasser konnte nur annähernd gefunden werden. Rechnet man die Analysenwerthe so um, dafs sie auf K_2, Na_2 Ba genau stimmen, so ergeben sich mit grofser Annäherung die Formeln $6\,RhO_2, K_2O + 6$ bis $8\,H_2O$, $8\,RhO_2, Na_2O + 11$ bis $12\,H_2O$, $12\,RO_2, BaO + 15$ bis $16\,H_2O$. Die Bildung dieser Rhodite könnte sich z. B. für das Kaliumsalz nach einer der beiden Formeln vollziehen: $3[Rh_2(NO_2)_{12}K_6] = 6\,RhO_2, K_2O + 6\,KNO_2 + 10\,KNO_3 + 3\,N + 17\,NO$ oder $3[Rh_2(NO_2)_{12}K_6] = 6\,RhO_2, K_2O + 4\,KNO_2 + 12\,KNO_3 + 5\,N + 15\,NO$. Diese Rhodite sind ein Beweis für die Existenz des

[1]) Compt. rend. 127, 103—106.

Rhodiumdioxydes RhO_2 und seine saure Natur. Ihre Darstellung ist ein Beweis für die Aehnlichkeit des Rhodiums mit seinen analogen Elementen Ruthenium und Iridium, deren Superoxyde auch durch Erhitzung der Doppelnitrite entstehen, während die Existenz von Rhoditen das Rhodium andererseits in vergleichende Beziehung setzt zum Chrom, Kobalt und Mangan. *Fl.*

Jas. Lewis Howe. Rutheniumtetroxyd. Eine Explosion [1]. — Zur einzig sicheren Darstellung von reinem Ruthenium leitet man einen starken Chlorstrom durch die Lösung einer Schmelze von Rohruthenium mit Kaliumhydroxyd und Salpeter und fängt das aus Rutheniumtetroxyd bestehende Destillat in verdünnter alkoholischer Kalilauge auf, woraus es als Hydroxyd niedergeschlagen wird. Bei einem solchen Versuche war eine leere Flasche zur Aufnahme des sich condensirenden reinen Rutheniumtetroxyds, RuO_4, eingeschaltet; die Abzugsgase wurden in eine Vorlage mit alkoholischer Kalilauge geleitet. Durch einen unglücklichen Zufall stieg die alkoholische Kalilauge in die Condensirungsvorlage zurück, in welcher sich schon etwa 5 g Rutheniumtetroxyd angesammelt hatten, und veranlafste eine äufserst heftige Explosion, die den ganzen Apparat zertrümmerte. Der Verfasser erinnert an einen Versuch Deville's, bei welchem beinahe 100 g Rutheniumtetroxyd beim Destilliren explodirten. Während man bei der Destillation von Rutheniumtetroxyd im Chlorstrom das Destillat ganz gefahrlos in alkoholischer Kalilauge auffangen kann, so wirken gröfsere Mengen davon auf organische Stoffe und, was neu ist, auch auf Schwefel so energisch ein, dafs augenblicklich Explosion eintritt. Der dabei entwickelte schwarze Rauch löst sich leicht in Salzsäure und besteht wahrscheinlich aus Ru_2O_3. *Tl.*

U. Antony und A. Lucchesi. Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Rutheniumsulfat [2]. — Schwefeldioxyd scheint in wässeriger Lösung von Rutheniumsulfat Rutheniumdithionat zu bilden. Die Reaction müfste nach den Gleichungen verlaufen:

$$Ru(SO_4)_2 + 2H_2O + SO_2 = RuSO_4 + 2H_2SO_4,$$
$$RuSO_4 + SO_2 = RuS_2O_6.$$

Die Bestimmung des Restes SO_4 und des Rutheniums stimmt annähernd auf diese Verbindung, doch könnte den Zahlen entsprechend die Formel auch RuS_2O_5 oder $Ru(SO_3)_2$ lauten. Diese Verbindungen scheinen nach den Eigenschaften ausgeschlossen zu sein. Wie alle Dithionate ist die Verbindung aufserordentlich leicht

[1] Chem. News 78, 269. — [2] Gazz. chim. ital. 28, II, 139—142.

löslich; sie wird aber durch Baryumchlorid ausgesalzen. Beim Erhitzen der Lösung in einem Stickstoff- oder Kohlendioxydstrome beginnt bei 80° Schwefeldioxyd zu entweichen, später entwickeln sich SO_3-Dämpfe, und Rutheniumoxyd bleibt zurück. Mit Permanganat in der Kälte oxydirt, bildet sich Sulfat und Schwefelsäure, beim Kochen theilweise Perruthensäure, am Geruch erkennbar. Auch durch Chlor, Brom, Salpetersäure u. s. w. entsteht Sulfat und Schwefelsäure. *Fl.*

Max Margules. Auflösung von Platin und Gold in Elektrolyten [1]). — Der Verfasser beschreibt Anordnungen, in welchen vermittelst eines Selbstunterbrechers auf einfache Weise Platin und Gold in Elektrolyten gelöst werden können, in denen sie sonst auch als Anoden völlig unlöslich sind. Da die Zersetzung in der Versuchsanordnung an derjenigen Elektrode erfolgt, welche für den Batteriestrom Anode, aber für den Oeffnungsextrastrom der Selbstunterbrechung Kathode ist, so neigt der Verfasser der Ansicht zu, dafs durch den Extrastrom das Gefüge des Edelmetalls soweit gelockert werde, dafs nunmehr der Batteriestrom lösend wirken könne. Der Verfasser hält es auf diesem Wege für möglich, die Verbindung eines jeden Metalls mit jedem beliebigen Anion zu erhalten. *Bs.*

Max Margules. Nachtrag zur Mittheilung über die Auflösung von Platin und Gold in Elektrolyten [2]). — Margules hat seine Versuche zur Lösung unangreifbarer Metalle in Elektrolyten fortgesetzt und kommt nunmehr zu der Anschauung, dafs ein Umstand, der mit der Polarisation zusammenhängt, den Schutz des Metalles gegen Angriff durch die Ionen bildet. Periodische Depolarisation fördert Verbindungen, die durch constanten Strom nicht entstehen. *Bs.*

Iltyd J. Redwood. Einwirkung einer Acetylenheizflamme auf Platin [3]). — Ein Platintiegel, der zuletzt mit Calciumoxalat geglüht worden war, nahm, nachdem die vorher gebrauchte Spiritusflamme durch einen mit Acetylen gespeisten Bunsenbrenner ersetzt worden war, an Gewicht zu, während der Boden das Aussehen von galvanisirtem Eisen bekam. Waschen änderte an beiden Erscheinungen nichts. Bei weiterem etwa zweistündigen Erhitzen entwickelte sich ein Dampf, während der Tiegelboden einzelne Sprünge zeigte. Bei sonst für Platin angezeigter Behandlung kann Verfasser nur dem

[1]) Wiedem. Ann. 65, 629—634. — [2]) Daselbst 66, 540—543. — [3]) Chem. Soc. Ind. J. 17, 1107.

Acetylen die Schuld geben und veröffentlicht die Erfahrung zur Vermeidung ähnlicher Unfälle. *Fl.*

Heinrich Peterson. Volumetrische Bestimmung des Goldes und Platins [1]). — Die Thatsache, daſs Metalle mit doppelter Werthigkeit in die niedere Oxydationsstufe übergehen, wenn ihre Salze der höheren Oxydationsstufe mit Jodkalium reagiren, und dabei Jod in Freiheit gesetzt wird, hat schon De Haen zur volumetrischen Bestimmung des Kupfers benutzt. Verfasser weist nach, daſs auch Platin und Gold sich mit genügender Genauigkeit auf diese Weise bestimmen lassen. Nur muſs man nicht vergessen, daſs sich Goldjodür mit Natriumthiosulfat zu Jodnatrium und Goldnatriumthiosulfat umsetzt. Es verläuft also die Umsetzung beim Platin nach den Gleichungen:

$$\text{I.}\quad PtCl_4 + 4\,KJ = PtJ_2 + J_2 + 4\,KCl,$$
$$\text{II.}\quad J_2 + 2\,Na_2S_2O_3 = 2\,NaJ + Na_2S_4O_6,$$

bei Gold aber

$$\text{I.}\quad AuCl_3 + 3\,KJ = AuJ + 3\,KCl + J_2,$$
$$\text{II.}\quad AuJ + Na_2S_2O_3 = NaJ + NaAuS_2O_3,$$
$$\text{III.}\quad J_2 + 2\,Na_2S_2O_3 = 2\,NaJ + Na_2S_4O_6,$$

d. h. einem At. Platin entsprechen 2 Mol. Natriumthiosulfat.
einem „ Gold „ 3 „ „ *Fl.*

C. Sonstadt. Ueber die Dissociation von Platinchlorid in verdünnter Lösung und die Darstellung von Platinmonochlorid [2]). — Durch Kochen einer sehr verdünnten Lösung von Kaliumplatinchlorid erhält man einen amorphen braunen Niederschlag, der durch Lösung in Salpetersäure, Eindampfen der Lösung, Aufnahme des Rückstandes mit Wasser und Kochen der Lösung, wobei der Körper wieder ausfiel, gereinigt wurde. Der Körper wurde getrocknet und dann scharf geglüht. Es entweicht Chlor und etwas Wasser, während Platin zurückbleibt. Nur aus dem Gewichtsverlust hierbei schlieſst der Verfasser, daſs die Verbindung *Platinmonochlorid* der Formel PtCl sei. Ebenso schwach substantiirt ist die Vermuthung des Verfassers, daſs die Bildung dieser Verbindung nach der Gleichung erfolge: $2\,PtCl_4 + 6\,H_2O = 2\,PtCl + 6\,HCl + 3\,H_2O_2$. Die — durchaus unwahrscheinliche — Bildung von Wasserstoffsuperoxyd glaubt der Verfasser durch eine minimale Bläuung bei der Reaction mit Aether und Chromsäure constatirt zu haben. Aus Platinchlorid selbst erhält man die Verbindung PtCl sehr schwer, am besten durch wiederholtes Eindampfen mit Salpetersäure und nachheriges Kochen der wässerigen Lösung. *Bdl.*

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 19, 59—66. — [2]) Chem. News 77, 79—80.

Paul Rohland. Ueber das Verhalten einiger Salze der Platinchlorwasserstoffsäure. [II. Mittheilung [1]).] — Im Anschlufs an eine frühere gleichbetitelte Arbeit [2]) theilt Verfasser weitere Eigenschaften genannter Salze mit. Nicht nur Alkohol, sondern auch Wasser bewirkt die Dissociation in Platinchlorid und das entsprechende Metallchlorid. Bei weiterer Verdünnung tritt dann Ionisation ein. Bei dem Bleisalz, dessen Chlorid in Wasser fast unlöslich ist, läfst sich der Zerfall des Salzes der Platinchlorwasserstoffsäure in wässeriger Lösung experimentell zeigen. Für die Bildung der Salze ist die Temperatur von wesentlichem Einflufs. So entsteht das Baryumsalz überhaupt erst oberhalb 80°, während Natriumplatinchlorid in der Kälte sich bildet. Bei anderen, z. B. dem Magnesium- und Mangansalz, variirt der Krystallwassergehalt mit der Temperatur, ähnlich wie bei Bildung der Stafsfurter Salzlager. Die systematische Untersuchung der Salze der Platinchlorwasserstoffsäure giebt der analytischen Praxis bei der Kaliumbestimmung erst wissenschaftlichen Untergrund, nach welcher schon immer auf einem Wasserbad von nahezu Siedetemperatur mit ganz neutralem Platinchlorid im Ueberschufs bis zur Syrupconsistenz eingedampft werden sollte. Alle diese Forderungen sind mit Hülfe der Ionentheorie aus dem Verhalten der Salze theoretisch abzuleiten. *Fl.*

Georges Mècker. Neues Verfahren, Platin anzugreifen. Darstellung von Kalium- oder Ammoniumplatinbromid [3]). — Beim Erhitzen kleiner metallischer Platinplättchen mit einem Gemisch von Ammoniumsulfat und -bromid, oder Ammoniumsulfat und Kaliumbromid auf ca. 330° wird Platin unter Bildung von rothem Kalium- oder Ammoniumplatinbromid so rasch angegriffen, dafs man diese Reaction zur *technischen Herstellung von Ammoniumplatinbromid*, was bisher nur durch Umsetzung von Platintetrabromid mit Bromammonium zu erhalten war, benutzen kann. Man schmilzt 6 Thle. Ammoniumsulfat in einer Porcellanabdampfschale, erhitzt auf etwa 300° und setzt dann 1 Thl. gepulvertes Ammoniumbromid oder Kaliumbromid, mit kleinen Platinlamellen vermischt, hinzu, hält zehn Minuten auf etwa 330° unter Umrühren mit dem Thermometer, kühlt ab, nimmt in wenig Wasser auf, filtrirt, wäscht mit kaltem Wasser bis zur beginnenden Rothfärbung des Filtrats, löst dann das auf dem Filter befindliche Doppelsalz durch Auswaschen mit heifsem Wasser von dem un-

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 16, 305—308. — [2]) JB. f. 1897, S. 738. — [3]) J. Pharm. Chim. [6] 8, 122—124.

angegriffenen Platintheilen auf und erhält aus dieser Lösung analysenreine Kryställchen von Ammoniumplatinbromid. *Fl.*

M. Vèzes. Ueber die complexen Platinsalze. Oxalate und Chloride[1]). — Die Methoden zur Darstellung der complexen Platinoxalate der Formel $Pt(CO_2CO_2)_2M_2$ beruhen bisher auf umständlichen Reactionen und ergaben nur schwierig reine Producte, wie die angegebene Literatur beweist. Sie lassen sich aber leicht und glatt durch einfache Umsetzung des Chloroplatinits der Formel $PtCl_4M_2$ mit neutralen Oxalaten darstellen. Die Lösung mufs stets neutral bleiben. In saurer Lösung geht die umgekehrte Umsetzung vor sich. Aber auch aus dem noch leichter zugänglichen Kaliumplatinchlorid K_2PtCl_6 kann direct das Kaliumplatooxalat gewonnen werden, indem ersteres mit 3 Mol. neutralem, oxalsaurem Kalium längere Zeit gekocht wird, wobei 1 Mol. Oxalsäure zu Kohlensäure oxydirt und dadurch das Platinat im Platinit reducirt wird, während gleichzeitig die Umsetzung stattfindet. Beim Abkühlen scheiden sich hellgelbe Krystalle der Formel $K_2Pt(CO_2CO_2)_2 + 2H_2O$ ab. *Fl.*

M. Vèzes. Neue Methode zur Darstellung von Kaliumchloroplatinit[2]). — Das technisch wichtigste Platinsalz K_2PtCl_4 ist bisher nur auf dem umständlichen Wege vom metallischen Platin aus oder durch Reduction des Kaliumplatinchlorids mit Schwefelwasserstoff oder Kupferchlorür erhalten worden. Die im vorstehenden Referat angegebene Umsetzung von Kaliumplatinchlorid in das Platooxalat und von diesem in das Chloroplatinit würde die Reindarstellung der Zwischenstufe nöthig machen. In der That aber vollzieht sich letztere Umsetzung in umgekehrter Weise. Erst wird durch 1 Mol. oxalsaures Salz die Reduction vollzogen, und diese Reaction ist eine *technische Methode zur Umwandlung von Kaliumchloroplatinats in Kaliumchloroplatinit* gemäfs der Formel $K_2PtCl_6 + K_2(CO_2)_2 = K_2PtCl_4 + 2CO_2 + 2KCl$. Zu 100 g Chloroplatinat, in ungenügender Menge Wasser (etwa 1 Liter) suspendirt, werden 37 g (1 Mol.) krystallisirtes Kaliumoxalat hinzugesetzt und gekocht. Nach einigen Stunden ist alles gelöst und aus der dunkelrothen Flüssigkeit scheidet sich reines Kaliumchloroplatinit aus. *Fl.*

E. Harbeck und G. Lunge. Ueber die Einwirkung von Kohlenoxyd auf Platin und Palladium[3]). — Wenn man Wasserstoff mit Aethylen über Platinmohr leitet, so bildet sich Aethan.

[1]) Bull. soc. chim. [3] 19, 875—879. — [2]) Daselbst, S. 879—883. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. 16, 50—66.

Bei dieser Reaction ist die Gegenwart sehr vieler verdünnender Gase unschädlich. Merkwürdiger Weise vollzieht sich aber die Reaction bei Gegenwart und Kohlenmonoxyd gar nicht, auch dann nicht, wenn nur das Platinmohr vorher längere Zeit mit Kohlenmonoxyd in Verbindung gewesen, der Ueberschufs aber wieder durch indifferente Gase verjagt worden ist. Das deutet auf die Entstehung einer directen chemischen Verbindung. Leitet man Kohlenmonoxyd über Platin etwa eine Stunde lang und dann Kohlendioxyd, während man gleichzeitig das Platinmohr mehr und mehr erhitzt, so wird erst das ganze Gas in vorgelegter Kalilauge absorbirt, bei 250° aber beginnt plötzlich die Entwickelung einer Menge nicht absorbirbaren Gases, welche bald wieder nachläfst. Von diesem Gase wurde in Kupferammoniumchlorür der gröfste Theil gelöst, und zwar wurden in drei verschiedenen Versuchen 0,353, 0,331, 0,316 Gewichtsproc. Kohlenmonoxyd auf das Platingewicht berechnet gefunden. Bei directer Verbrennung der Platinkohlenmonoxydverbindung wurden auch 0,345 Proc. Kohlenmonoxyd gefunden. Die daraus zu berechnende Verbindung würde die Zusammensetzung $Pt_{208}(CO)_5$ haben. Also bildet sich jedenfalls nur oberflächlich eine Verbindung anderer Zusammensetzung. Indessen liefs sich diese durch keines der gewöhnlichen Lösungsmittel isoliren. Beim Ueberleiten von Chlor entstanden die erwarteten Additionsproducte von Platinchlorür mit Kohlenmonoxyd. Dem Platin in allen diesen Versuchen genau analog verhielt sich das Palladium. Diese sicher existirende, den Nickel- und Eisenverbindungen analoge Verbindung des Kohlenmonoxyds mit Platin, die sich nur oberflächlich bildet, verhindert vollständig die Contactwirkung des Platinmohrs. In allen Gasen, die Kohlenmonoxyd enthalten, wie Leuchtgas und Koksofengase, ist daher die Trennung von Aethylen und Benzol durch die Ueberführung des ersteren in Aethan oder eine auf dieser Trennung beruhende Analyse unmöglich, denn in ammoniakalischer Kupferchlorürlösung ist auch Aethylen löslich. *Fl.*

E. A. Klobbie. Mafsanalytische Bestimmung von Osmiumtetroxyd [Ueberosmiumsäure [1])]. — Da die Osmiumsäure, die in der Histologie viel benutzt wird, in verdünnter, schwefelsaurer Lösung aus Jodkaliumlösung Jod abscheidet, indem sie zu Osmiumdioxyd reducirt wird, nach der Gleichung $OsO_4 + 4KJ + 2H_2SO_4 = OsO_2 + 2K_2SO_4 + 4J + 2H_2O$, so läfst sie sich mit Thio-

[1]) Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam 4/5; Ref. Chem. Centr. 69, II, 65—66.

sulfat leicht titrimetrisch bestimmen. Die Reaction vollzieht sich quantitativ und erlaubt, den Gehalt einer Lösung bis auf 0,01 Proc. genau zu bestimmen. Der Endpunkt der Reaction wird dadurch erkannt, dafs ein Tropfen der Lösung auf Stärkepapier keinen blauen Fleck erzeugt. Die Flüssigkeit zeigt beim Versetzen mit Jodkalium eine dunkelgrüne Färbung, welche wahrscheinlich dadurch zu Stande kommt, dafs das Osmiumdioxyd, welches schwach basische Eigenschaften besitzt, sich in verdünnter Schwefelsäure zu einer blauen Verbindung löst, welche mit dem Jod die grüne Mischfarbe giebt. *Op.*

Autorenregister.

Sachregister.

IV*